

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Michel DAUREL

Contribution à l'étude des propriétés physiques de biopolymères : Chaleur
spécifique et Magnétisme

Soutenue le 4 Décembre 1978, devant la Commission d'examen :

MM. Pr. A. PACAULT	Président
Pr. J. HOARAU	} Examinateurs
Dr. G. SPACH	
Pr. H. GASPAROUX	
Dr. P. DELHAES	

— 6 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Michel DAUREL

Contribution à l'étude des propriétés physiques de biopolymères : Chaleur
spécifique et Magnétisme

Soutenue le 4 Décembre 1978, devant la Commission d'examen :

MM. Pr. A. PACAULT	Président
Pr. J. HOARAU	} Examineurs
Dr. G. SPACH	
Pr. H. GASPAROUX	
Dr. P. DELHAES	



A ma femme

A mes enfants

Ce travail a été effectué au Centre de Recherche Paul Pascal.

Monsieur le Professeur PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, m'a accueilli dans son laboratoire : qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Monsieur le Professeur HOARAU a bien voulu me faire l'honneur de participer au jury de cette thèse : je lui en suis très reconnaissant.

Ce travail a bénéficié des conseils que m'a prodigués le Docteur SPACH qui a accepté d'être membre de ce jury : je l'en remercie vivement.

Monsieur le Docteur DELHAES n'a pas cessé de m'aider et de m'encourager tout au long de mon passage au laboratoire où j'ai trouvé, grâce à lui, une atmosphère de sympathie : je lui en sais gré et l'en remercie bien sincèrement.

J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur le Professeur GASPAROUX pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail.

Si la soutenance d'une thèse est une importante étape dans la vie du chercheur, il ne doit pas perdre de vue qu'il en doit le succès, non pas à son seul mérite, mais à celui de toute une équipe, aux moyens mis à sa disposition et à l'environnement qu'il a trouvé au laboratoire.

C'est pourquoi je tiens à remercier tous les membres du Centre de Recherche Paul Pascal, et plus particulièrement Mme ABARRATEGUI, Mme AGRICOL, Mr AMIELL, Mme DUPART, Mme JOUSSOT-DUBIEN, Mr KERYER, Mr MANCEAU, Mr MOINEAU et Mr VERGEZ dont l'aide et la collaboration m'ont été très précieuses.

Sommaire

INTRODUCTION

CHAPITRE I : CHALEUR SPECIFIQUE DES SOLIDES : RAPPELS THEORIQUES ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

A - THEORIE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE.....	5
I - Définition thermodynamique.....	5
II - Traitement en thermodynamique statistique...	6
III - Chaleur spécifique liée aux vibrations de réseau.....	7
1) <i>Modèles microscopiques</i>	
2) <i>Modèles macroscopiques</i>	
IV - Anomalies de chaleur spécifique.....	15
B - TECHNIQUE EXPERIMENTALE.....	16
I - Le calorimètre.....	17
II - Détermination de la chaleur spécifique.....	17
BIBLIOGRAPHIE.....	21

CHAPITRE II : ETUDE D'ACIDES α AMINES, DE PEPTIDES ET POLYPEPTIDES.

A - GENERALITES.....	25
I - Acides α aminés.....	25
II - Polypeptides et protéines.....	27
III - Comparaison entre polymères et biopolymères.	30

B - PREPARATION ET CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS.....	31
I - Acides aminés et oligomères.....	31
II - Polypeptides.....	32
III - Conditionnement des échantillons.....	33
C - VARIATIONS THERMIQUES DE LA CHALEUR SPECIFIQUE.....	33
I - Acides aminés et oligopeptides.....	33
II - Polypeptides.....	39
D - ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX..	39
I - Paramétrage des variations thermiques de chaleur spécifique à partir des modèles macroscopiques.....	39
1) <i>Les solides moléculaires</i>	
2) <i>Les polymères</i>	
II - Analyse des résultats.....	53
1) <i>Comparaison avec les modèles microscopiques</i>	
2) <i>Comparaison avec les polymères et la sys- tématique de WUNDERLICH</i>	
III - Interprétation physique.....	57
1) <i>Evolution en fonction du degré de poly- mérisation</i>	
2) <i>Influence du groupement latéral</i>	
3) <i>Aspect thermodynamique : comparaison avec les protéines et les polypeptides</i>	
E - CONCLUSION.....	62
BIBLIOGRAPHIE.....	65

CHAPITRE III : ETUDE DE L'HEMINE ET DES FERRIHEMOGLOBINES

A - LES HEMOPROTEINES.....	71
I - Structure et rôle biologique.....	71

II - Propriétés physiques de l'hémine et de l'hémoglobine.....	73
1) Généralités	
2) Le champ cristallin	
III - Résultats expérimentaux.....	82
1) Paramagnétisme statique	
2) Résonance paramagnétique électronique	
3) Mesures par spectroscopie infrarouge	
4) Effet Mossbauer	
IV - Conclusion.....	88
 B - ETUDE DE L'HEMINE.....	 89
I - Etude expérimentale.....	89
1) Préparation chimique	
2) Résultats expérimentaux	
II - Interprétation théorique.....	95
1) Le modèle général	
2) Traitement théorique	
3) Calcul des propriétés physiques	
4) Détermination de l'énergie d'échange à partir de la chaleur spécifique et de la susceptibilité paramagnétique à faible champ magnétique	
5) Comportement de la magnétisation en fonction du champ magnétique	
6) Analyse de la chaleur spécifique magnétique	
 C - ETUDE DES FERRIHEMOGLOBINES.....	 139
I - Etude expérimentale.....	139
1) Préparation et caractérisation	
2) Résultats expérimentaux	
II - Analyse et interprétation.....	145
1) Chaleur spécifique magnétique	
2) Chaleur spécifique de réseau	
 D - CONCLUSION.....	 155
 BIBLIOGRAPHIE.....	 157
 CONCLUSION GENERALE.....	 161

INTRODUCTION

La motivation initiale de ce travail a été d'appliquer les méthodes classiques de la physique des solides à des problèmes de biophysique. Parmi les différentes propriétés physiques des solides, la chaleur spécifique aux basses températures a retenu notre attention car cette méthode permet d'obtenir des informations sur la structure à l'état solide et donne accès aux grandeurs thermodynamiques caractéristiques. Aux basses températures, en effet, seuls les modes de vibrations de grande longueur d'onde sont excités et, ainsi, des renseignements sur les structures tertiaires ou quaternaires des biopolymères doivent être atteints.

Lorsqu'on examine les substances biologiques, l'intérêt se porte évidemment sur les protéines qui sont des hétéropolymères d'acides α -aminés extrêmement complexes : cette complexité qui se manifeste dans l'ordre d'enchaînement des motifs peptidiques et dans la présence, au sein d'une même protéine, de différentes conformations possibles (formes hélicoïdales, structures étirées ou en pelote statistique) est responsable de la spécificité de l'activité biologique des protéines.

L'hypothèse fondamentale d'un tel travail est de supposer que la détermination de la grandeur physique, ici la chaleur spécifique, présentera un caractère "biophysique", c'est-à-dire qu'il y a identité des structures à l'état solide et en solution, cette conformation étant bien celle existant in vivo. On suppose donc l'existence à l'état solide des caractéristiques structurales responsables de l'activité biologique : cette hypothèse, à laquelle l'expérimentateur ne peut pas échapper, n'est pas, a priori, déraisonnable.

Dans un souci de simplification, il nous a paru cependant souhaitable d'étudier dans une première étape des substances modèles de protéines présentant un degré de complexité moindre : tel est le cas des polypeptides et, en particulier, des homopolymères linéaires d'acides α -aminés. Une première investigation doit permettre une compréhension plus aisée des phénomènes observés, grâce aux nombreuses connaissances acquises dans le domaine des polymères usuels.

Dans une telle étude, deux effets essentiels sont à retenir :

- *l'influence du nombre de motifs peptidiques : notre choix s'est porté sur la série de la L-alanine car le polymère présente l'avantage de posséder deux conformations stables à l'état solide,*
- *l'influence de la nature des groupements latéraux fixés sur le carbone α de la liaison peptidique ; pour cela, l'étude de la série de la L-valine a été entreprise.*

La poursuite de ce travail sur des substances d'intérêt biologique nous a mené dans une deuxième étape à l'étude de l'hémoglobine. Nous avons alors cherché à mettre en évidence deux aspects :

- *aspect thermodynamique lié à l'ordre à longue distance et à la structure complexe de ce composé,*
- *aspect physique lié aux propriétés magnétique particulières du champ de ligandes du noyau hème de l'hémoglobine selon le degré d'oxydation de l'atome de Fer central et la nature du champ de coordination.*

En effet, aux basses températures, l'énergie thermique est voisine des énergies magnétiques disponibles et des renseignements sur le champ de ligandes de l'hème doivent être obtenus par la comparaison des mesures en l'absence et en présence d'un champ magnétique externe.

Pour compléter ce travail, l'étude du noyau hème isolé, ou hémine, semblait intéressante pour mettre en relief l'influence de la globine sur les propriétés du noyau hème; cette influence se traduit, en effet, par la faculté qu'a l'hémoglobine à l'encontre de l'hémine, de transporter l'oxygène et de se trouver ainsi, à la base du phénomène respiratoire. C'est pourquoi nous avons commencé la seconde partie de ce travail par son étude en chaleur spécifique et en magnétisme statique.

CHAPITRE I

CHALEUR SPECIFIQUE DES SOLIDES : RAPPELS THEORIQUES ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE

=====

A - THEORIE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

I - DEFINITION THERMODYNAMIQUE

La chaleur spécifique d'une substance se définit comme étant la quantité de chaleur requise pour élever d'un degré la température d'une masse unitaire de substance. Si les variables thermodynamiques $x, y, \dots$, sont gardées constantes durant l'apport de chaleur dQ , correspondant à une variation de température dT , alors on peut écrire :

$$C_{x,y} \dots = \lim_{dT \rightarrow 0} (dQ/dT)_{x,y} \dots \quad [I-1]$$

En thermodynamique phénoménologique, on définit :

- la chaleur spécifique à pression constante, déterminée expérimentalement :

$$C_P = (\partial H / \partial T)_P \quad H = \text{enthalpie} \quad [I-2]$$

- la chaleur spécifique à volume constant, plus accessible théoriquement :

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V \quad U = \text{énergie interne} \quad [I-3]$$

Une relation thermodynamique simple relie entre elles la chaleur spécifique à volume constant et la chaleur spécifique à pression constante :

$$C_P - C_V = \alpha^2 VT / \chi_T \quad [I-4]$$

où : $\chi_T = -(1/V) (\partial V / \partial P)_T$ désigne la compressibilité isotherme
 $\alpha = +(1/V) (\partial V / \partial T)_P$ désigne le coefficient d'expansion thermique.

En l'absence des données précédentes, une relation universelle proposée par NERNST et LINDEMANN ^{1} peut être utilisée pour effectuer une correction des valeurs expérimentales :

$$C_p - C_v = A_0 C_p^2 (T/T_F) \quad [I-5]$$

où A_0 est une constante de l'ordre de $0,0203 \text{ cal}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{mole}$ et T_F la température de fusion.

La différence entre C_p et C_v est de l'ordre de quelques % à la température ambiante dans le cas de la plupart des solides, mais décroît très rapidement avec la température pour devenir négligeable vers 100 K; aux basses températures, on identifie souvent C_p à C_v .

II - TRAITEMENT EN THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

La thermodynamique phénoménologique permet essentiellement de définir un phénomène physique, mais il faut passer à l'échelle microscopique pour en rendre compte d'une manière plus précise. A cause du grand nombre de particules, et en conséquence du manque d'information concernant la situation mécanique réelle, le passage du microscopique au macroscopique ne peut avoir lieu qu'à l'aide des lois établies en physique statistique.

A température constante, un ensemble statistique d'un nombre défini de particules situées sur des niveaux d'énergie E_i est un ensemble canonique ^{2} caractérisé par la fonction de partition Z suivante (ou somme d'états)

$$Z = \sum_i g_i \exp (- E_i/kT) \quad [I-6]$$

où : $\sum_i$ est la sommation sur tous les niveaux d'énergie i considérés,

g_i est la dégénérescence du niveau i .

La fonction de partition est reliée à l'énergie libre, grandeur thermodynamique caractéristique de cet ensemble, par la relation :

$$F = - kT \ln Z \quad [I-7]$$

et à la chaleur spécifique à volume constant :

$$C_v = - T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_v = kT \left[\frac{\partial^2 (T \ln Z)}{\partial T^2} \right]_v \quad [I-8]$$

Il faut définir la somme d'états pour chaque type de mouvement possible dans un solide. En général, les différents mouvements contribuant à l'énergie thermique d'un solide isolant sont $\{^3\}$:

- les vibrations du réseau, qui sont prépondérantes aux basses températures ;
- les vibrations de groupes et les rotations, hautement énergétiques, et qui ne sont excitées qu'aux plus hautes températures ;
- les différents types de défauts de structure.

Si l'on admet l'indépendance des différents mouvements envisagés, l'énergie d'une particule peut être décomposée en différents termes caractéristiques de chacun de ces mouvements. Il vient alors :

$$Z_{\text{tot}} = \prod_{\alpha} Z_{\alpha} \quad [I-9]$$

et, d'après l'équation [I-8] :

$$C_{v_{\text{tot}}} = \sum_{\alpha} (C_v)_{\alpha}$$

On peut donc entreprendre l'étude de la chaleur spécifique pour chaque type de contribution.

Dans le calcul général de la fonction de partition, deux cas typiques peuvent apparaître :

- le nombre de niveaux d'énergie accessibles est restreint;
- le nombre de niveaux d'énergie est grand ; le spectre discret des niveaux d'énergie considérés peut être remplacé par un spectre continu. Tel est le cas des vibrations du réseau que nous allons étudier au paragraphe suivant.

III - CHALEUR SPECIFIQUE LIEE AUX VIBRATIONS DU RESEAU

Considérons un ensemble d'un grand nombre de particules, comme par exemple les rN atomes d'une mole d'un solide dont chaque molécule possède r atomes. Dans l'approximation harmonique,

les vibrations du solide peuvent être assimilées à un ensemble de $3rN$ oscillateurs harmoniques indépendants.

En mécanique quantique, l'énergie d'un oscillateur harmonique a pour valeur $\epsilon_n = (n + 1/2)\hbar\omega_i$, et la fonction de partition Z pour le solide entier s'écrit :

$$Z = \prod_{i=1}^{3rN} z_i = e^{(-1/2kT) \sum_i \hbar\omega_i} \cdot \prod_i \left[1 - e^{-\hbar\omega_i/kT} \right]^{-1} \quad [I-10]$$

Comme N est grand, les énergies des divers modes d'oscillation forment un spectre très serré ; il est commode de définir une nouvelle grandeur $g(\omega) d\omega$ représentant le nombre de modes distincts dont les pulsations sont comprises dans l'intervalle $(\omega, \omega + d\omega)$; l'expression de l'énergie libre devient alors :

$$F = \text{Cste} + \int_0^{\omega_m} kT \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right) g(\omega) d\omega \quad [I-11]$$

$g(\omega)$ devant satisfaire à la condition de normalisation :

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = 3rN \quad [I-12]$$

et la chaleur spécifique à volume constant s'écrit :

$$C_V = - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = k \int_0^{\omega_m} \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 g(\omega) d\omega \quad [I-13]$$

On voit que le problème fondamental pour calculer la chaleur spécifique du réseau est de connaître la fonction $g(\omega)$ représentant la densité des modes de vibrations.

Il faut, pour ce faire, introduire un modèle qui rendra compte des faits expérimentaux. Deux types de modèles ont été utilisés : les modèles atomiques où l'on tient compte de la nature discrète des atomes et les modèles macroscopiques dans lesquels le solide est considéré comme un ensemble homogène et uniforme.

1 - MODELES MICROSCOPIQUES

a - Modèle de BORN-VON KARMAN

Ce modèle dans lequel on examine le mouvement des atomes constituant le solide sous l'action des forces interatomiques, a été développé par BORN et VON KARMAN {^{4,5}}, dans le cas d'un réseau unidimensionnel (chaîne monoatomique ou diatomique).

Dans le cadre de l'approximation harmonique qui consiste à négliger les termes de degré égal ou supérieur à 3 dans le développement, en série de TAYLOR, de l'énergie potentielle du réseau en fonction des déplacements, supposés petits, des atomes autour de leur position d'équilibre {⁶}, on peut alors calculer la courbe de dispersion $\omega = f(\vec{k})$ où ω est la fréquence angulaire et $\vec{k}$ le vecteur d'onde.

Ainsi pour un solide dont la cellule unité contient p molécules, chacune d'elles possédant r atomes, les $3rp$ vibrations peuvent être séparées en deux groupes {⁶} :

- les branches acoustiques, contenant toujours trois vibrations (1 L et 2 T) dont les fréquences tendent vers zéro avec k ; ce sont celles excitées aux basses températures ;
- les branches optiques, comprenant les $3rp-3$ vibrations restantes, dont les fréquences sont toujours supérieures aux fréquences acoustiques maximales.

Ces branches peuvent même être reclassées en deux sous-groupes :

- l'un contenant $(3r-6)p$ vibrations correspondant aux vibrations internes des molécules ;
- l'autre contenant $(6p-3)$ vibrations, connues sous le nom de "vibrations de réseau" et correspondant aux différents mouvements entre molécules.

Les branches optiques ne sont pas ou peu excitées à basse température.

b - Détermination des branches optiques et acoustiques

Expérimentalement, on peut obtenir des informations sur le spectre de phonons à partir des techniques spectroscopiques suivantes :

- Infrarouge et Raman :

Les valeurs des fréquences de vibrations de la plupart des branches optiques sont obtenues pour la valeur $\vec{k} = 0$ {⁶}.

- Diffusion inélastique des neutrons :

Si $\vec{k}_0$ désigne le vecteur d'onde de la particule incidente (c'est-à-dire un neutron), $\vec{k}_1$ celui de la particule diffusée, les équations de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie, permettent d'écrire {7} :

$$\vec{k}_0 - \vec{k}_1 = \vec{k} + \vec{G} \quad [I-14]$$

$$\frac{\hbar^2 k_0^2}{2 M_n} = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2 M_n} \pm \hbar\omega \quad [I-15]$$

où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde du phonon créé (+) ou absorbé (-)

ω sa fréquence angulaire ou pulsation

$\vec{G}$ un vecteur du réseau réciproque

M_n la masse du neutron.

Expérimentalement, en travaillant sur un monocristal, on peut déterminer un couple de valeurs $(\omega, \vec{k})$ {8}.

Pour construire tout le spectre de phonons, il suffit alors de répéter la mesure pour des valeurs de $\vec{k}_0$ et $\vec{k}_1$ différentes.

Notons que dans le cas où les mesures sont faites sur un échantillon polycristallin, on obtient alors directement l'enveloppe des courbes de dispersion, c'est-à-dire la fonction $g(\omega)$.

A partir des courbes de dispersion, le calcul de la densité d'état $g(\omega)$ s'effectue d'après la relation suivante {7}:

$$g(\omega) = n_k \int \frac{dS_\omega}{v_g} \quad [I-16]$$

où l'intégration s'effectue sur la surface de fréquence constante ω dans l'espace k , où $v_g = |d\omega/dk|$ mesure la vitesse de groupe et où n_k représente le nombre de valeurs permises de $\vec{k}$ par unité de volume de l'espace k .

Le calcul s'avère donc très fastidieux dans le cas général et ne peut être mené à bien qu'avec l'appui de calculatrices électroniques à partir des courbes expérimentales $\omega = f(\vec{k})$.

2 - MODELES MACROSCOPIQUES

a - Modèle d'EINSTEIN

EINSTEIN a considéré le solide comme un ensemble de N oscillateurs indépendants ayant tous la même pulsation ω_E . Cela revient à assimiler $g(\omega)$ à la fonction de DIRAC :

$$g(\omega) = 3 N \delta (\omega - \omega_E) \quad [I-17]$$

Le modèle ne rend pas bien compte de la réalité physique, mais est fréquemment utilisé pour calculer la contribution des branches optiques ou des défauts de réseau.

b - Modèle de DEBYE {⁷}

Pour DEBYE, le solide se comporte comme un milieu continu, isotrope et non dispersif.

A partir de cette hypothèse, on montre que :

$$g(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 \quad [I-18]$$

où ω_D est défini par la condition de normalisation suivante :

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3 N \quad [I-19]$$

Le calcul conduit à l'expression suivante de la chaleur spécifique :

$$C_V = 3 N k D(\theta_D/T) \quad [I-20]$$

où k est la constante de BOLTZMANN et θ_D la température de DEBYE :

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k} \quad [I-21]$$

et $D(\theta_D/T)$ est la fonction de DEBYE pour un solide tridimensionnel. Cette fonction est décrite par l'expression [I-26] du

paragraphe suivant en y posant $n = 3$.

SOLIDES MOLECULAIRES : Le paramétrage des courbes de chaleur spécifique de tels solides à l'aide du modèle de DEBYE n'est pas satisfaisant. KITAIGORODSKII ^{23} a été amené à proposer une loi type DULONG et PETIT valable pour les solides moléculaires : cette loi indique que la valeur limite, à haute température, de la chaleur spécifique doit être égale à 12 cal/mole.K.

Cet auteur considère pour cela que l'énergie libre du cristal moléculaire peut être décomposée en deux termes : l'un rendant compte des énergies du réseau constitué par les molécules et l'autre des énergies de vibrations intramoléculaires. Il suppose en outre que chaque molécule, considérée dans son ensemble, possède six degrés de liberté. On peut en effet, en première approximation, si on compare les énergies d'interaction entre molécules aux énergies de liaisons à l'intérieur de celles-ci, supposer qu'elles s'apparentent à un gaz idéal. Chaque molécule possède six degrés de liberté : trois de translation et trois de rotation.

On est donc amené à considérer, en supposant en outre que c'est la même fonction de DEBYE pour ces deux types de mouvement, que la chaleur spécifique globale s'écrit :

$$C_v = C_{\text{réseau}} + C_{\text{molécules}} \quad [\text{I-22}]$$

$$C_v = 6 R D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left\{ RT^2 \sum_{i=1}^{3r-6} \text{Ln} \left[1 - \exp \left(- \frac{\hbar \omega_i}{kT} \right) \right] \right\} \quad [\text{I-23}]$$

où le deuxième terme représente la contribution des vibrations optiques intramoléculaires (r = nombre d'atomes dans une molécule).

KITAIGORODSKII a vérifié ce modèle sur divers solides moléculaires pour lesquels existaient des données thermodynamiques et spectroscopiques. Il a montré, en prenant des oscillateurs d'EINSTEIN pour les vibrations optiques intramoléculaires, que la chaleur spécifique du réseau est correctement paramétrée par une fonction de DEBYE en prenant six degrés de liberté par molécule.

c - Modèle de DEBYE-TARASOV {^{9,10}}

Pour les solides qui présentent une forte anisotropie du point de vue vibrationnel, c'est-à-dire des solides à structure linéaire ou lamellaire comme le selenium, le graphite et de nombreux hauts polymères, le modèle de DEBYE s'avère insuffisant. TARASOV {⁹} a proposé un modèle dans lequel la dimensionnalité vibrationnelle du solide (mono, bi ou tri-dimensionnel) est prise en considération.

On montre que l'on peut généraliser les expressions classiques {⁷} en posant $n = 1, 2$ ou 3 {³}, pour un réseau mono, bi ou tridimensionnel :

$$g(\omega) = \frac{3 n N}{\omega_n^n} \omega^{n-1} \quad [I-24]$$

$$C_v = 3 N k D_n (\theta_n/T) \quad [I-25]$$

avec :

$$D_n = n \left(\frac{T}{\theta_n} \right)^n \int_0^{\theta_n/T} \frac{(\theta/T)^{n+1} \exp(\theta/T)}{(\exp(\theta/T) - 1)^2} d(\theta/T) \quad [I-26]$$

Aux basses températures, $C_v \sim T^n$ et pour $n = 3$, on retrouve la loi de DEBYE.

En supposant que même une structure anisotrope (en couches ou en chaînes) se conduit comme un milieu continu élastique et isotrope, pour des vibrations de grandes longueurs d'onde, mais que par contre pour des plus courtes longueurs d'onde, les vibrations élastiques sont alors complètement dé-couplées entre chaînes ou plans voisins, TARASOV a montré que la chaleur spécifique pouvait s'écrire :

$$\frac{C_v}{3R} = D_1 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) - \left(\frac{\theta_2}{\theta_1} \right) \left[D_1 \left(\frac{\theta_2}{T} \right) - D_2 \left(\frac{\theta_2}{T} \right) \right] - \left(\frac{\theta_3^2}{\theta_2 \theta_1} \right) \left[D_2 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right] \quad [I-27]$$

Cette équation repose sur les hypothèses suivantes :

- $3 N_3$ pulsations sont distribuées dans l'intervalle $0 - \omega_3$, comme dans un milieu continu tridimensionnel :

$$g_3(\omega) d\omega = \frac{9 N_3 \omega^2}{\omega_3^3} d\omega \quad [I-28]$$

- $3 N_2$ pulsations sont distribuées dans l'intervalle $\omega_3 - \omega_2$ comme dans un milieu continu bidimensionnel :

$$g_2(\omega) d\omega = \frac{6 N_2 \omega d\omega}{\omega_2^2 - \omega_3^2} \quad [I-29]$$

- $3 N_1$ pulsations sont distribuées dans l'intervalle $\omega_2 - \omega_1$ comme dans un milieu monodimensionnel :

$$g_1(\omega) d\omega = \frac{3 N_1 d\omega}{\omega_1 - \omega_2} \quad [I-30]$$

Le nombre total des vibrations est $3 N$:

$$3N = 3 N_1 + 3 N_2 + 3 N_3 \quad [I-31]$$

et

$$\theta_n = \frac{h \omega_n}{k} \quad [I-32]$$

désigne les températures caractéristiques correspondantes.

Notons que lorsque T tend vers zéro, l'équation [I-27] est analogue à l'équation de DEBYE aux basses températures si l'on pose :

$$\theta_D = \sqrt[3]{\theta_3 \theta_2 \theta_1} \quad [I-33]$$

Dans le cas d'un solide "tridimensionnel" (diamant par exemple), on pose $\theta_3 = \theta_2 = \theta_1$ ou $3 N_3 = 3 N_1$ et l'équation [I-27] donne la chaleur spécifique de la théorie de DEBYE (avec $\theta_D = \theta_3$).

Pour un solide "bidimensionnel" (graphite par exemple), on pose $\theta_3 \neq \theta_2 = \theta_1$ ou $3 N_3 + 3 N_2 = 3 N$ et l'équation [I-27] s'écrit :

$$\frac{C_{2(3)}}{3R} = D_2\left(\frac{\theta_2}{T}\right) - \frac{\theta_3^2}{\theta_2^2} \left[D_2\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - D_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right) \right] \quad [I-34]$$

et
$$\theta_D = \sqrt[3]{\theta_3^2 \theta_2^2} \quad [I-35]$$

Pour un solide "monodimensionnel" (selenium par exemple), on pose $\theta_3 = \theta_2 \neq \theta_1$ ou $3 N_1 + 3 N_3 = 3 N$.

$$\frac{C_{1(3)}}{3R} = D_1\left(\frac{\theta_1}{T}\right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_1}\right) \left[D_1\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - D_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right) \right] \quad [I-36]$$

avec
$$\theta_D = \sqrt[3]{\theta_3^2 \theta_1} \quad [I-37]$$

IV - ANOMALIES DE CHALEUR SPECIFIQUE

Nous venons d'étudier, au paragraphe précédent, la chaleur spécifique d'un ensemble de particules pouvant occuper un très grand nombre de niveaux d'énergie. Si, par contre, ce nombre est très petit, par exemple égal à deux, la chaleur spécifique d'un tel système s'écrit $\{^{11}\}$:

$$C_V = k \left(\frac{\Delta E}{kT} \right)^2 \frac{\bar{g} \exp \left(\frac{\Delta E}{kT} \right)}{\left[1 + \bar{g} \exp \left(\frac{\Delta E}{kT} \right) \right]^2} \quad [I-38]$$

avec $\bar{g} = \frac{g_1}{g_0}$: rapport des dégénérescences des niveaux E_1 et E_0 et $\Delta E = E_1 - E_0$.

Ce cas, connu sous le nom d'anomalie de SCHOTTKY, correspond par exemple au dédoublement du niveau d'énergie électronique par effet ZEEMAN dû à l'existence d'un champ magnétique

interne (sels paramagnétiques) ou externe.

A partir de ce cas simple, divers modèles peuvent être envisagés. Ainsi, un cas plus complexe a été étudié par ANDERSON et coll. ^{12} ; ces auteurs ont supposé, par suite de configurations particulières d'atomes, ou de déformations locales, non plus une valeur de ΔE constante, mais un spectre continu de ΔE , et une densité de niveaux $n(\Delta E)$, par unité de ΔE et unité de volume, proportionnelle à T . Le calcul menait alors à l'expression d'une chaleur spécifique proportionnelle à T .

C'est une explication théorique plausible de la variation thermique linéaire de la chaleur spécifique des verres à très basse température.

MEIJER et coll. ^{13} ont donné l'expression de la chaleur spécifique de n niveaux non dégénérés également espacés. Au cas limite $n = \infty$, la courbe obtenue se confond avec la fonction d'EINSTEIN ; en effet, le spectre énergétique est alors similaire à celui de l'oscillateur harmonique.

Une telle analyse montre que l'existence d'une anomalie de chaleur spécifique est dans ce cas (on ne considère pas ici le problème des transitions de phases) liée à l'existence d'un système possédant un nombre fini d'états d'énergie disponibles.

Ainsi, en utilisant les lois d'additivité précédemment émises pour rendre compte de la chaleur spécifique, on peut pratiquement paramétrer tous les types de variation thermique habituellement rencontrés.

B - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Les mesures de chaleur spécifique ont été faites entre 1 et 300 K en utilisant :

- entre 1 et 4,2 K une "cellule" réalisée par G. BLONDET-GONTE ^{14} qui permet de faire des expériences en présence d'un champ magnétique extérieur grâce à une bobine supraconductrice (0-60 Kgauss) ;
- entre 20 et 300 K, un dispositif mis au point par F. ALY ^{15} et fonctionnant selon une méthode analogue à celle qui va être décrite ;
- entre 1 et 40 K, un ensemble expérimental que nous avons élaboré et mis en oeuvre. Pour ce faire, nous avons été amené à effectuer les opérations suivantes :

- concevoir et réaliser une cellule de mesure,
- étalonner un thermomètre dans cette gamme de températures,
- effectuer la mesure de la chaleur spécifique d'un bloc de cuivre, électrolytiquement pur.

Nous allons présenter rapidement cet ensemble expérimental.

I - LE CALORIMETRE

La cellule que nous avons conçue et réalisée (figure I-1), permet d'effectuer des mesures de chaleur spécifique suivant la méthode adiabatique dans un grand domaine de température (1,5 K - 50 K) ; elle est semblable à celle décrite par LEADBETTER et WYCHERLEY {¹⁶}.

La chambre expérimentale est située dans le bain cryogénique (hélium liquide) contenu dans un dewar métallique ; les différentes parties sont répertoriées sur la figure 1. Elle comprend essentiellement un ensemble porte-échantillon qui peut être isolé ou mis en contact thermique avec le bain interne par l'intermédiaire d'un interrupteur mécanique. La température est régulée automatiquement grâce à un apport de calories sur l'écran thermique interne et à une entrée de frigories venant de la chambre étanche qui est remplie soit d'hélium liquide pompé ($T < 4,3$ K) soit d'hélium gazeux sous pression réduite ($T > 4,3$ K).

L'ensemble du dispositif de mesure, de type classique, a déjà été décrit en détail {¹⁷}.

II - DETERMINATION DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

Notre dispositif expérimental a été testé en mesurant la chaleur spécifique d'un bloc de cuivre très pur (à 99,999 %). Deux points essentiels doivent être mentionnés :

- la thermométrie :

Nous avons sélectionné un thermomètre à résistance de Germanium vendu étaloné par la Compagnie Générale d'Electricité. La variation thermique de cette résistance a été paramétrée par un polynôme du type suivant {¹⁷} :

$$\frac{1}{T} = \sum_{i=-2}^2 A_i (\text{Log } R)^i \quad [\text{I-39}]$$

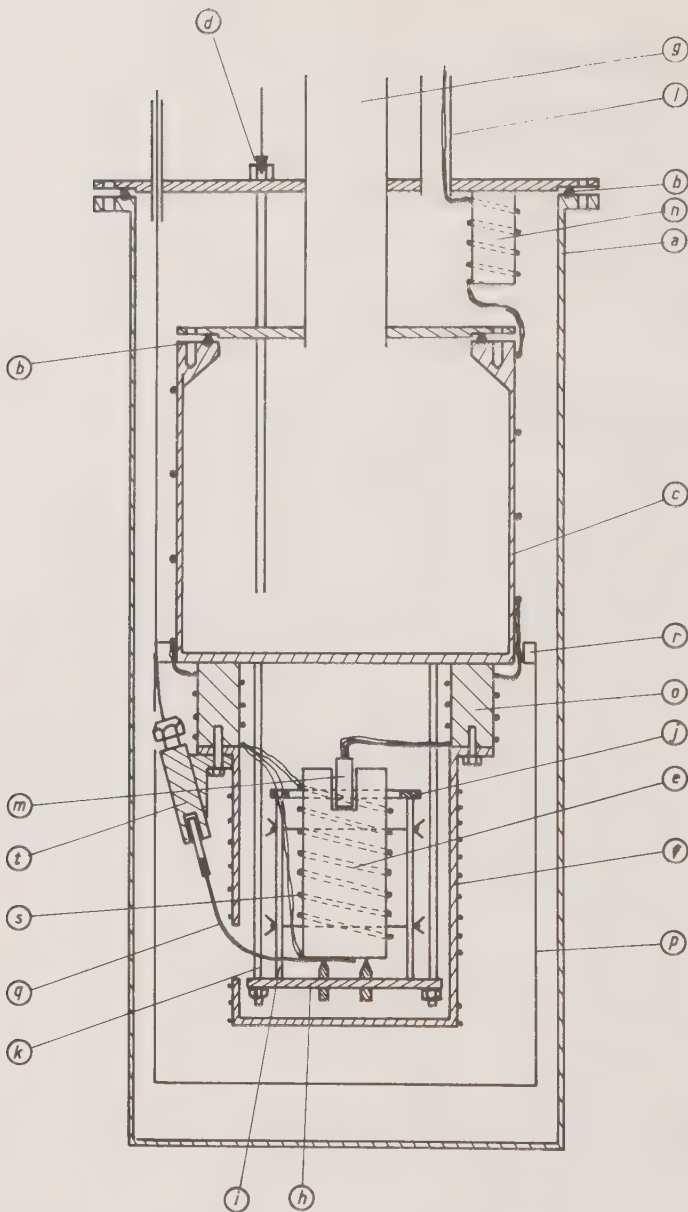


Figure I-1 : Schéma de la chambre expérimentale : les principales parties sont désignées par les lettres suivantes :

- a - capot mobile en laiton,
- b - joint d'indium,
- c - chambre étanche en acier inoxydable,
- d - vanne à pointeau noyée dans le bain d'hélium liquide,
- e - échantillon,
- f - écran thermique en cuivre,
- g - tube de pompage de la chambre étanche,
- h - plateau inférieur en téflon du porte-échantillon,
- i - fines tiges de cuivre,
- j - bague supérieure en téflon du porte-échantillon,
- k - tiges filetées supportant l'ensemble échantillon et porte-échantillon,
- l - tube en acier inoxydable permettant d'obtenir un vide poussé dans l'enceinte expérimentale et d'acheminer les fils électriques nécessaires à l'expérience,
- m - thermomètre au germanium,
- n - plot thermique à 4.2 K,
- o - bobine de chauffage à la température de l'écran thermique f dont la température est contrôlée par un dispositif électronique,
- p - l'écran thermique constitué d'une feuille d'aluminium,
- q - fil de cuivre,
- s - fils de chauffage sur l'échantillon,
- t - interrupteur thermique.

- la détermination du saut de température δT consécutif au pulse de chaleur δQ fourni à l'échantillon :

Ce saut de température étant enregistré, la méthode de dépouillement est différente suivant le type d'échantillon étudié {¹⁴} :

- pour les bons conducteurs thermiques, tel que le cuivre, on emploie la méthode simple de KEESOM et KOK {¹⁸} ;
- pour les mauvais conducteurs thermiques, tels que les poudres comprimées, celle de VASILIEFF {¹⁹}.

La chaleur spécifique du cuivre très pur (99,999 %) a été déterminée entre 1,5 et 50 K et comparée à l'équation de référence proposée par OSBORNE, FLOTOW et SCHREINER {²⁰}. Après avoir effectué les corrections nécessaires concernant en particulier la chaleur spécifique du vernis G.E. 7031 {^{21,22}} employé pour fixer le thermomètre et les fils de chauffage nous avons estimé que l'erreur relative moyenne sur toute la gamme de températures est de ± 2 %. Ces écarts de chaleur spécifique sont essentiellement dus à l'étalonnage primaire du thermomètre et à l'origine de l'échantillon {¹⁷}.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - W. NERNST et F.A. LINDEMANN, *Z. Electrochem.*, 17, 817 (1911).
- 2 - C. KITTEL, *Eléments de Physique Statistique* (Dunod 1963).
- 3 - B. WUNDERLICH et H. BAUR, *Advances in Polymer Science*, Band 7, Heft 2 (Springer Verlag 1970).
- 4 - N. BORN et K. HUANG, *Dynamical theory of crystal lattices* (London, Oxford Univ. Press, 1954).
- 5 - J. DE LAUNAY, *Solid State Physics*, Vol. 2, New York, London, Academic Press Inc, (1956).
- 6 - G. TURREL, *Vibrational Spectra of Crystals*, Manuscrit, Bordeaux (1970).
- 7 - C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, 3rd Edition (J. Wiley 1967).
- 8 - B.N. BROCKHOUSE, *Phonons*, Edit., R.W.H. Stevensen (Oliver et Boyd, 1966).
- 9 - V.V. TARASOV, *Zh; F.Z. Khim.*, 27, 1430, (1953).
- 10 - V.V. TARASOV et G.A. YUNITSKII, *Zh. Fiz. Khim.*, 39, p. 2077 (1965).
- 11 - E.S.R. GOPAL, *Specific heats at low temperatures*, Heywood Books (London) (1966).
- 12 - P.W. ANDERSON, B.I. HALPERIN et C.M. VARNA, *Philosophical Magazine*, Vol. 25, p. 1 (1971).
- 13 - P.H.E. MEIJER, J.H. COLWELL et B.P. SHAM, *Amer. J. of Phys.*, Vol. 41, p. 333 (1973).
- 14 - G. BLONDET-GONTE, *Thèse de Docteur-Ingénieur* (Bordeaux 1971).
- 15 - F. ALY, *Thèse de Docteur-Ingénieur* (Bordeaux 1973).

- 16 - A.J. LEADBETTER et K.E. WYCHERLEY, *J. Chem. Thermodynamics* 2, p. 855 (1970).
- 17 - M. DAUREL, *Thèse de Docteur-Ingénieur* (Bordeaux 1973).
- 18 - W.H. KEESOM et S.A. KOK, *Leiden Communication* n° 219 C (1923).
- 19 - H.D. VASILIEFF, *J. of Applied Physics* 23 (9) p. 979 (1952).
- 20 - D.W. OSBORNE, H.E. FLOTOW et F. SCHREINER, *Rev. Sc. Instr.* 38 (2) p. 159 (1967).
- 21 - J.L. CUDE et L. FINEGOLD, *Cryogenics* 11, p. 394 (1971).
- 22 - J.T. HEESSELS, *Cryogenics* 11, p. 483 (1971).
- 23 - A.J. KITAIGORODSKII, *Soviet Physics, Crystallography* 7 (2), 152 (1962).

ETUDE D'ACIDES α AMINES,
DE PEPTIDES ET DE POLYPEPTIDES

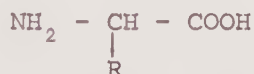
=====

A - GENERALITES

Ce chapitre a pour objet l'étude d'acides α -aminés, de peptides et de polypeptides, et nous allons présenter un bref rappel de la nature de ces molécules et les mesures de chaleur spécifique déjà existantes. Ce faisant, une comparaison avec les solides moléculaires et polymoléculaires classiques sera esquissée avant d'introduire notre propre étude.

I - ACIDES α -AMINES

Il existe vingt acides carboxyliques α -aminés d'origine naturelle (c'est-à-dire obtenus par hydrolyse des protéines les plus courantes ^{1}). Ce sont des solides moléculaires, répondant à la formule générale :



R désignant le groupe latéral (H - pour la glycine, CH_3 - pour l'alanine, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - pour la valine. Ils cristallisent soit dans le système orthorhombique, soit dans le système monoclinique ; un seul cristallise dans le système hexagonal : la cysteine ($\text{R} = \text{SH} - \text{CH}_2 -$).

Les chaleurs spécifiques de la quasi totalité de ces acides α -aminés ont été déterminées par HUTCHENS et coll. ^{2-8}, entre 10 K et 300 K. Aucune systématique n'a pu être déduite de ces résultats. Cependant, si l'on divise les acides aminés en trois classes ^{9} :

- ceux à résidus non polaires,
- ceux à résidus polaires, mais non chargés,
- ceux à résidus polaires et chargés,

on observe à 10 K, dans chacune de ces classes, une augmentation de la chaleur spécifique, en fonction de la masse moléculaire.

T A B L E A U II-1

ECHANTILLONS	AUTEURS	DOMAINE DE TEMPERATURE	MODELE UTILISE
Acides aminés { ¹ }	HUTCHENS, COLE et STOUT{ ²⁻⁸ } (1960-64)	10 K - 350 K	
Glycylglycine	(1970)	10 K - 350 K	
L-alanine	HUTCHENS, COLE et STOUT{ ¹¹ } (1970)	10 K - 350 K	
α poly-L-alanine	FINEGOLD et CUDE{ ¹²⁻¹³ } (1972)	1,8K - 20 K	TARASOV
β poly-L-alanine	FINEGOLD et CUDE{ ¹²⁻¹³ } (1972)	1,8K - 20 K	TARASOV
Poly-L-alanine (pelote statistique)	FINEGOLD et CUDE{ ¹⁴ } (1972)	1,8K - 20 K	TARASOV
β poly-L-glycine II	FANCONI et FINEGOLD{ ¹⁵ } (1975)	1,8K - 20 K	dynamique de réseau
Insuline de boeuf	HUTCHENS, COLE et STOUT{ ¹⁶ } (1969)	10 K - 350 K	—
Chymotrypsinogène A	DELHAES{ ¹⁷ } (1970)		TARASOV

Remarquons qu'à cette température, la loi de DEBYE ($C_v \sim T^3$) n'est pas complètement suivie et que seules des mesures aux plus basses températures permettraient l'établissement d'une comparaison quantitative.

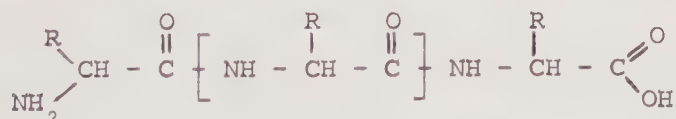
De plus, il faut noter l'influence sur la chaleur spécifique des constantes de force entre atomes ou groupement d'atomes, c'est-à-dire la forte influence des liaisons interatomiques sur les branches acoustiques : à 10 K, la chaleur spécifique des différents acides α -aminés, varie d'un facteur 10, alors qu'à haute température (273,15 K par exemple), l'écart n'est que de $\pm 10 \%$.

Il n'existe pas d'études comparatives avec les méthodes spectroscopiques. Nous avons simplement noté le cas de la L-alanine, intéressant pour la présente étude : GUPTA et KRISHNAN ^{10} ont déterminé le spectre global de phonons, représenté par la forme de la fonction de distribution $g(\omega)$, par diffusion inélastique des neutrons sur un échantillon polycristallin de L-alanine.

La chaleur spécifique d'un petit peptide, la glycylglycine ($\text{NH}_2\text{-CH(R)-CO-NH-CH(R)-COOH}$) a été mesurée par HUTCHENS et coll. ^{112} : à 10 K, la chaleur spécifique du dimère, est 1,6 fois celle du monomère, alors qu'à 273,15 K, elles sont pratiquement identiques.

II - POLYPEPTIDES ET PROTEINES

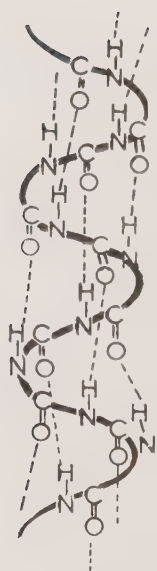
Les acides aminés peuvent se condenser entre eux pour former après élimination d'eau des peptides ^{1} dont les plus simples sont des homopolymères synthétisés en laboratoire. La formule chimique de ces polymères s'écrit :



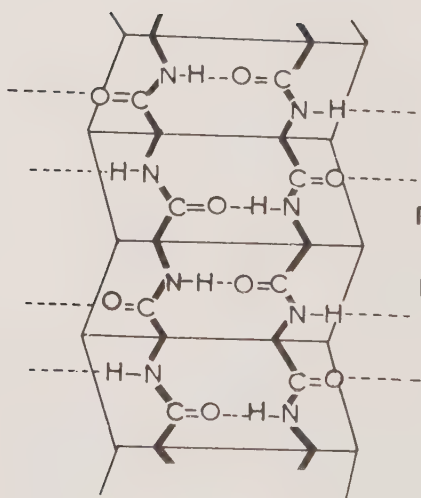
Le mot protéine se rapporte à des peptides naturels contenant plus d'une cinquantaine de résidus d'acides aminés dans une même molécule. Ce sont des hétéropolymères, par opposition aux peptides synthétiques simples qui sont des homopolymères.

L'ensemble des mesures de chaleur spécifique effectuées à ce jour par d'autres auteurs sur ces substances d'intérêt biologique (acides α -aminés, polypeptides et protéines) est porté dans le tableau II-1.

La plupart des polypeptides et la poly-L-alanine en particulier, choisie comme exemple, peuvent exister sous plusieurs



POLY-L-ALANINE
STRUCTURE EN
HELICE α



POLY-L-ALANINE
STRUCTURE β
EN FEUILLETS PLISSÉS

Figure II-1 : Représentation schématique de la poly-L-alanine sous forme d'hélice α et de feuillets plissés ou forme β .

formes à l'état solide (Figure II-1) :

- une structure en hélice de forme α : des liaisons hydrogènes reliant des résidus séparés par trois autres résidus sont responsables de l'établissement d'une structure hélicoïdale stable. D'autres structures en hélice caractérisées par un pas différent existent dans le cas d'autres polypeptides.

- une structure étirée en forme β dans laquelle les liaisons hydrogènes ne s'établissent plus entre résidus d'une même chaîne, mais entre chaînes voisines. Une disposition dite parallèle (Figure II-1) ou antiparallèle (cas de la polyglycine II) peut se produire ^[9].

- une phase amorphe en pelote statistique qui n'est pas toujours stable à l'état solide.

Ainsi, FINEGOLD et CUDE ^[12-14] ont étudié des échantillons de poly-L-alanine en phase α et β et un autre échantillon dans lequel ils n'ont observé par spectroscopie infrarouge aucune des bandes caractéristiques de la forme α ou de la forme β . Ils en ont déduit que ce dernier échantillon était sous une forme de pelote statistique, analogue à celle apparaissant dans la transition hélice-pelote ^[14], étudiée en solution.

Différents modèles phénoménologiques ou microscopiques ont été utilisés pour interpréter les variations thermiques de la chaleur spécifique présentées dans le tableau II-1.

Les acides α -aminés et le dipeptide cité n'ont pas fait l'objet d'études particulières, mais ils apparaissent se comporter comme des solides moléculaires classiques.

En ce qui concerne les biopolymères, les premiers résultats expérimentaux mettent en évidence le passage d'un comportement tridimensionnel à un comportement monodimensionnel ou d'un comportement tridimensionnel à un comportement bidimensionnel.

Il nous apparaît cependant que le domaine de température dans lequel les courbes théoriques et expérimentales concordent est trop restreint (1,8 K - 10 K par exemple) pour fournir un résultat univoque.

Ainsi DELHAES ^[17] a paramétré les variations thermiques de la chaleur spécifique de deux protéines à partir du modèle de TARASOV : l'insuline de boeuf et le chymotrypsinogène A. En supposant le passage d'une structure monodimensionnelle à une structure bi ou tridimensionnelle, il rend compte des résultats expérimentaux. Il montre également qu'une étude

au-dessous de 10 K doit être entreprise pour lever cette ambiguïté.

Pour de tels paramétrages, un problème important se pose, car il faudrait, en principe, pouvoir dénombrer le nombre de vibreurs contenus dans une cellule unité. Dans le cas de tels hétéropolymères, on ne peut pas faire une telle évaluation et on est donc obligé de faire un choix arbitraire en exprimant la chaleur spécifique pour une quantité définie de produit.

Du point de vue spectroscopique, des travaux expérimentaux et théoriques ont été publiés. Nous nous sommes essentiellement intéressés aux spectres de phonons de basses énergies ; par diffusion inélastique des neutrons sur des échantillons polycristallins, GUPTA, BOUTIN et TREVINO ont déterminé les fonctions densité $g(\omega)$ pour la poly-L-alanine sous forme α et la polyglycine sous forme I et sous forme II ^{18}. SRIVASTAVA et GUPTA ^{19} ont plus récemment étudié, par la même technique, la conformation des chaînes de poly-DL-alanine en mettant en évidence des différences avec la poly-L-alanine sous forme α .

Du point de vue théorique, divers auteurs ont essayé de calculer les modes normaux de vibrations de ces polypeptides simples en utilisant des modèles atomiques. Citons en particulier les travaux de ITOH et SHIMANOUCHI ^{20}, PETICOLAS et DOWLEY ^{21}, FANCONI et PETICOLAS ^{22}, FANCONI, SMALL et PETICOLAS ^{23}.

Il existe un assez bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux pour les branches optiques ; en ce qui concerne les branches acoustiques, les résultats obtenus par diffraction des neutrons sur des poudres ne permettent pas de vérifier quantitativement ces calculs, mais il apparaît une assez nette différence entre l'évaluation théorique de la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous forme α ^{24} et de la polyglycine II ^{15} et le résultat expérimental obtenu à basse température : nous reviendrons sur ce problème ultérieurement.

III - COMPARAISON ENTRE POLYMERES ET BIOPOLYMERES

Les polypeptides, et en particulier les homopolymères d'acides α -aminés, telle que la poly-L-alanine, se situent tant à cause de leurs propriétés physiques que chimiques, entre les polymères classiques (polyéthylène, nylon) et les protéines dont elles constituent des macromolécules modèles : l'étude de certaines de leurs propriétés constitue une étape vers une meilleure compréhension des protéines, grâce aux nombreuses connaissances acquises dans le domaine des hauts polymères.

En effet, la chaleur spécifique de nombreux hauts polymères linéaires a été examinée depuis plus de vingt ans. Une mise au point récente sur ce sujet a été présentée par WUNDERLICH et BAUR {²⁴}. Cet auteur montre que la chaleur spécifique des polymères présente un certain nombre de points communs :

- A basse température, la structure chimique du motif élémentaire est l'élément essentiel ; une systématique a pu être établie {²⁵}.

- L'influence de la cristallinité pour des températures inférieures à 60 K et supérieures à 150-200 K avec existence de transitions vitreuses à haute température.

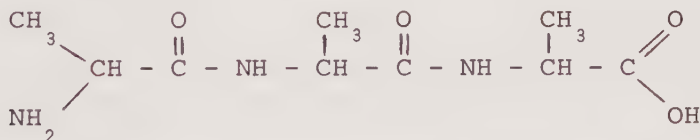
- Un domaine de température intermédiaire (60-150 K) dans lequel apparaît une variation thermique linéaire de la chaleur spécifique caractéristique de la chaîne macromoléculaire.

B - PREPARATION ET CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS

I - ACIDES AMINES ET OLIGOMERES

Les acides aminés, L-valine et L-alanine nous ont été fournis par la Société KOCH-LIGHT Laboratories Ltd avec un degré élevé de pureté (purissimum CHR).

La tri-L-alanine, de formule chimique

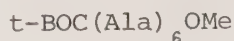


a été préparée au laboratoire à partir de la L-alanine, suivant la méthode de "condensation par le D.C.C.I." (N-N'-dicyclohexylcarbodiimide) {²⁶}. Le spectre infrarouge du produit obtenu après recristallisation dans l'eau était identique à celui obtenu par GRENIE {²⁷} sur un échantillon commercial de tri-L-alanine.

L'hexamère de la L-alanine a été fabriquée en utilisant les méthodes de couplage de la dicyclohexylcarbodiimide et acyl azide décrites par BONORA, NISATO et TONIOLO {²⁸}*.

* Nous remercions le Dr C. TONIOLO de nous avoir aimablement fourni environ 400 mg de chacun de ces composés.

Cet oligomère ne se présente pas sous la forme de zwitterion comme la trialanine mais sous la forme dite à bouts bloqués de formule suivante :

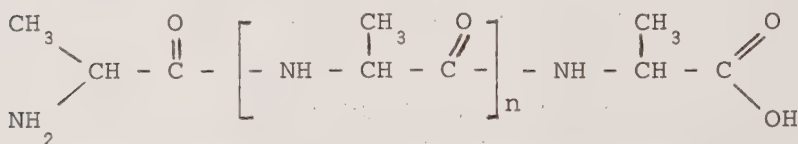


où t-BOC représente le groupement $(\text{CH}_3)_3\text{CO-CO-}$.

Cet échantillon est monodispersé, chimiquement et optiquement pur. D'après l'étude de la diffraction des rayons X sur poudre l'hexa-alanine adopte une structure β en feuillets plissés de type antiparallèle $\{^{30}\}$.

II - POLYPEPTIDES

La poly-L-alanine, de formule chimique



a été synthétisée suivant la méthode classique de IWAKURA $\{^{31}\}$. Notons cependant que la polymérisation, effectuée dans le benzène, a été amorcée par de la triéthylamine, afin de n'utiliser qu'un milieu anhydre. La mesure de la viscosité du polymère a permis de contrôler sa masse moléculaire élevée ($M_p \approx 35000$) $\{^{31}, ^{32}\}$.

L'étude du spectre infrarouge, entre 4000 et 400 cm^{-1} , permet de différencier la forme α (liaisons hydrogènes à l'intérieur d'une même chaîne) de la forme β (liaisons hydrogènes entre chaînes voisines) ; en effet, l'influence de ces deux types de liaisons se traduit par des différences de fréquence des bandes amides. Ainsi, la bande amide III se manifeste en particulier vers 1308 cm^{-1} dans la forme α et 1220 cm^{-1} dans la forme β . Nous avons admis que le rapport des intensités de ces deux bandes permet de déterminer le pourcentage en forme α et en forme β des échantillons : $85 \pm 10 \%$ de notre échantillon se trouvait sous la configuration α et $15 \pm 10 \%$ sous forme β en feuillets plissés ; remarquons qu'en effectuant ce dosage, nous supposons qu'il n'existe pas de phase amorphe, c'est-à-dire en pelote statistique, ce qui est une hypothèse raisonnable puisqu'il n'est pas possible en principe de l'obtenir stable à l'état solide.

La poly-L-alanine a été transformée en forme β en laissant l'échantillon pulvérulent de poly-L-alanine initial 24 heures sous reflux dans l'acide formique bouillant $\{^{33}\}$. Le

spectre infrarouge a confirmé cette transformation quoique incomplète : 15 % $\pm$ 10 % avaient conservé la forme α , le reste (85 % $\pm$ 10 %) présentant la forme β .

La poly-L-valine a été synthétisée par la méthode classique de l'anhydride de LEUCH {³⁴} avec polymérisation dans une solution de diméthylformamide {³⁵}. Sa structure cristallographique est connue {³⁶} : c'est une conformation β en feuillets plissés car du fait de l'encombrement stérique des groupements CH_3 il n'est pas possible de former une hélice avec liaisons hydrogènes intramoléculaires. Son poids moléculaire n'a pas été déterminé ; il est approximativement du même ordre de grandeur que celui de la poly-L-alanine.

III - CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS

Tous ces échantillons d'un poids de quelques grammes, excepté les hexamères, se présentaient sous forme de poudre blanche.

Compactés sous forme cylindrique, à l'aide d'une faible pression d'environ 0.5 à 1 tonne/cm², ils présentaient des propriétés mécaniques et thermiques satisfaisantes. Cette opération suppose évidemment qu'il n'y ait pas de transformation structurale sous l'action de la pression, ce qui semble être vérifié dans tous les cas étudiés ici.

C - VARIATIONS THERMIQUES DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

Les résultats obtenus sont présentés sous deux formes:

- *en coordonnées logarithmiques afin de rendre compte de la variation thermique globale entre 1 et 300 K ;*
- *en portant le rapport $\frac{C_p}{T^3}$ en fonction de la température pour examiner le comportement de la chaleur spécifique aux plus basses températures.*

I - ACIDES AMINES ET OLIGOPEPTIDES

Deux groupes de résultats sont présentés, d'une part ceux de la famille de l'alanine (figures II-2,3 et 4), et d'autre part ceux de la famille de la valine (figures II-5 et 6).

Il faut noter que la détermination de la chaleur spécifique des deux acides aminés n'a été faite qu'entre 1.5 et 20 K car ils ont été étudiés par HUTCHENS, COLE et STOUT{^{2,4}} au-dessus de 10 K. Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par ces auteurs. Par ailleurs, du fait des faibles quantités

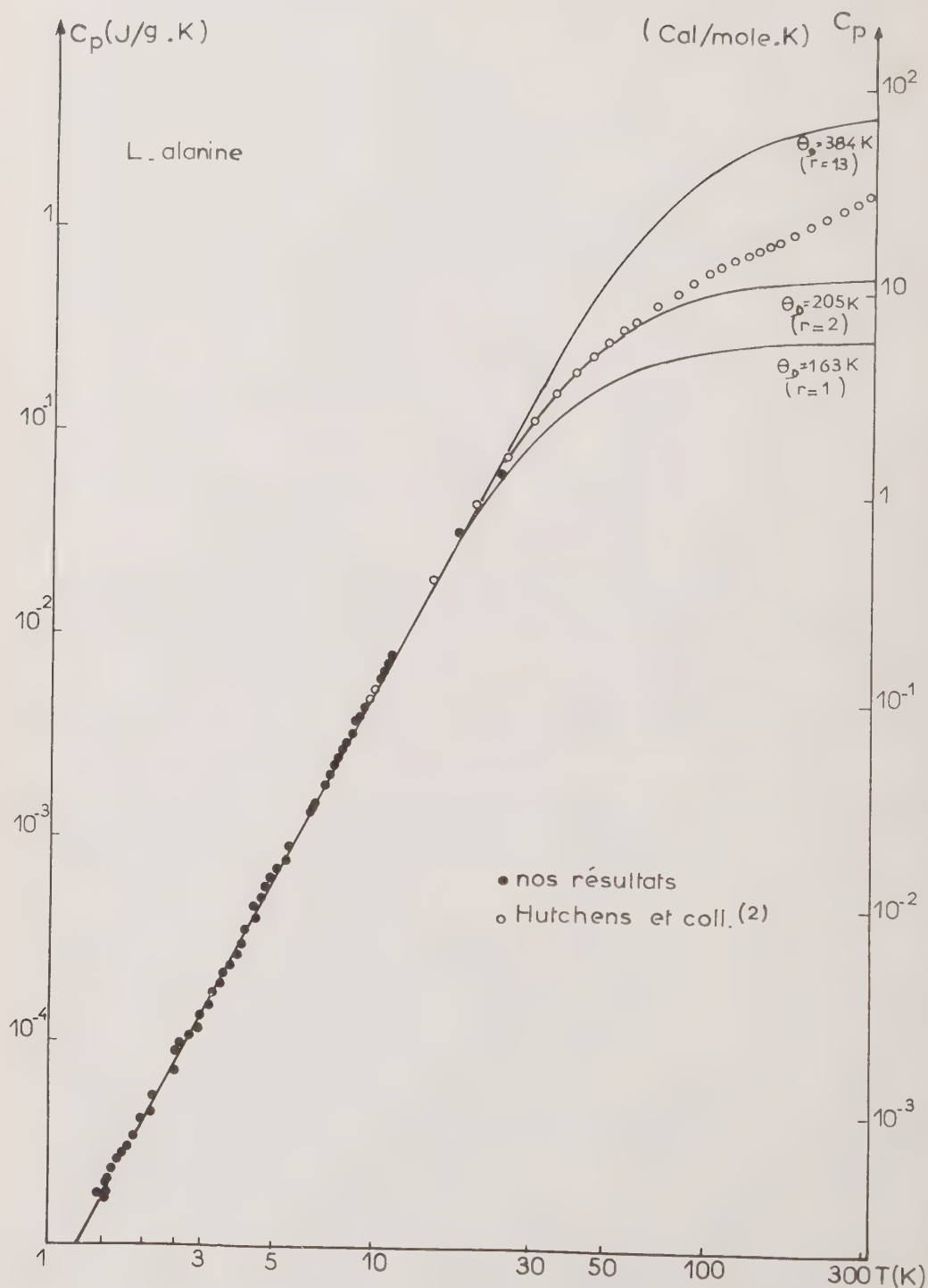


Figure II-2 : Variation thermique de la chaleur spécifique de la L-alanine représentée en coordonnées logarithmiques (les traits continus rendent compte des calculs théoriques effectués à partir du modèle de DEBYE pour différentes valeurs du paramètre r). ($M = 89$).

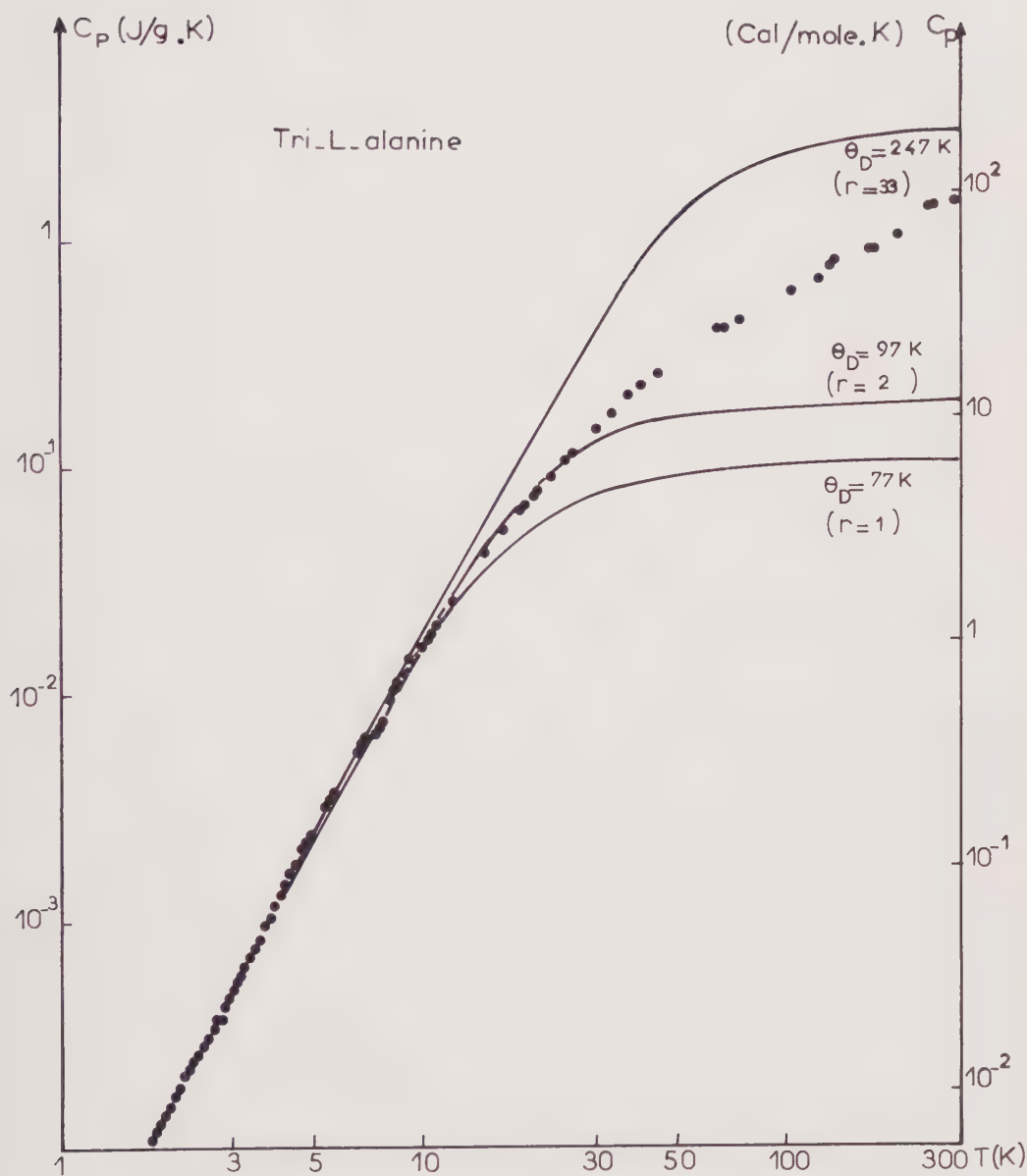


Figure II-3 : Variation thermique de la chaleur spécifique de la tri-L-alanine représentée en coordonnées logarithmiques (les traits continus rendent compte des calculs théoriques effectués à partir du modèle de DEBYE pour différentes valeurs du paramètre r). ($M = 231$).

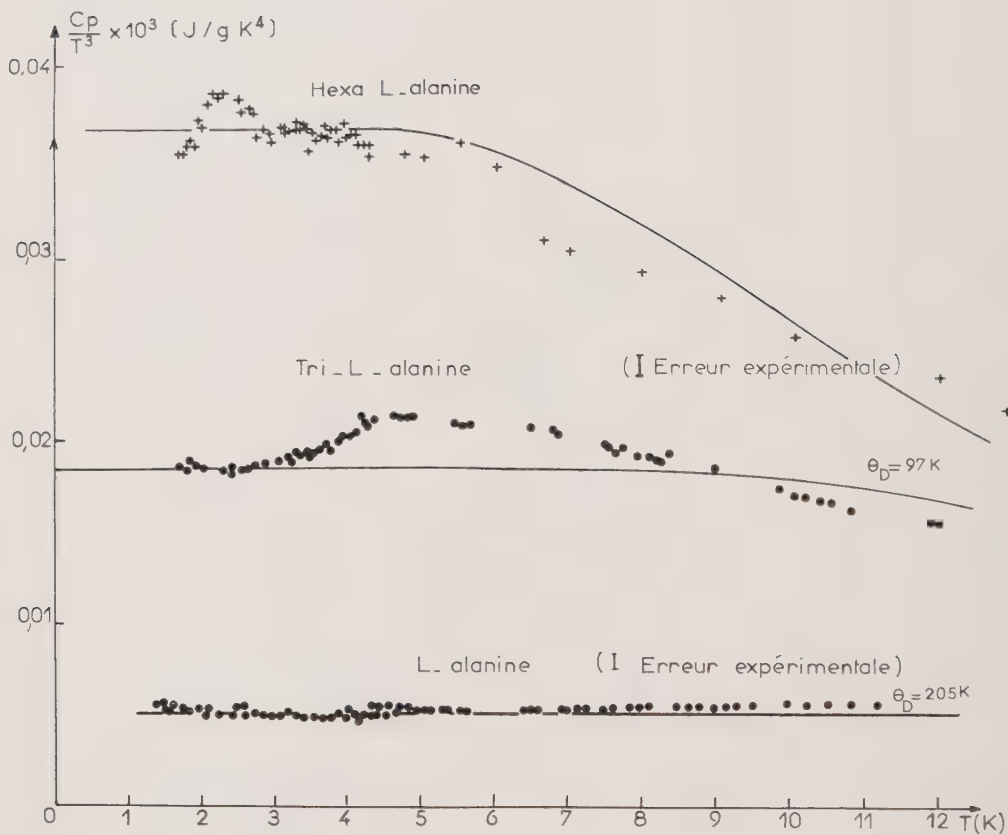


Figure II-4 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température T pour les trois formes de l'alanine. Les points expérimentaux sont comparés aux courbes théoriques calculées à partir des données de la littérature.

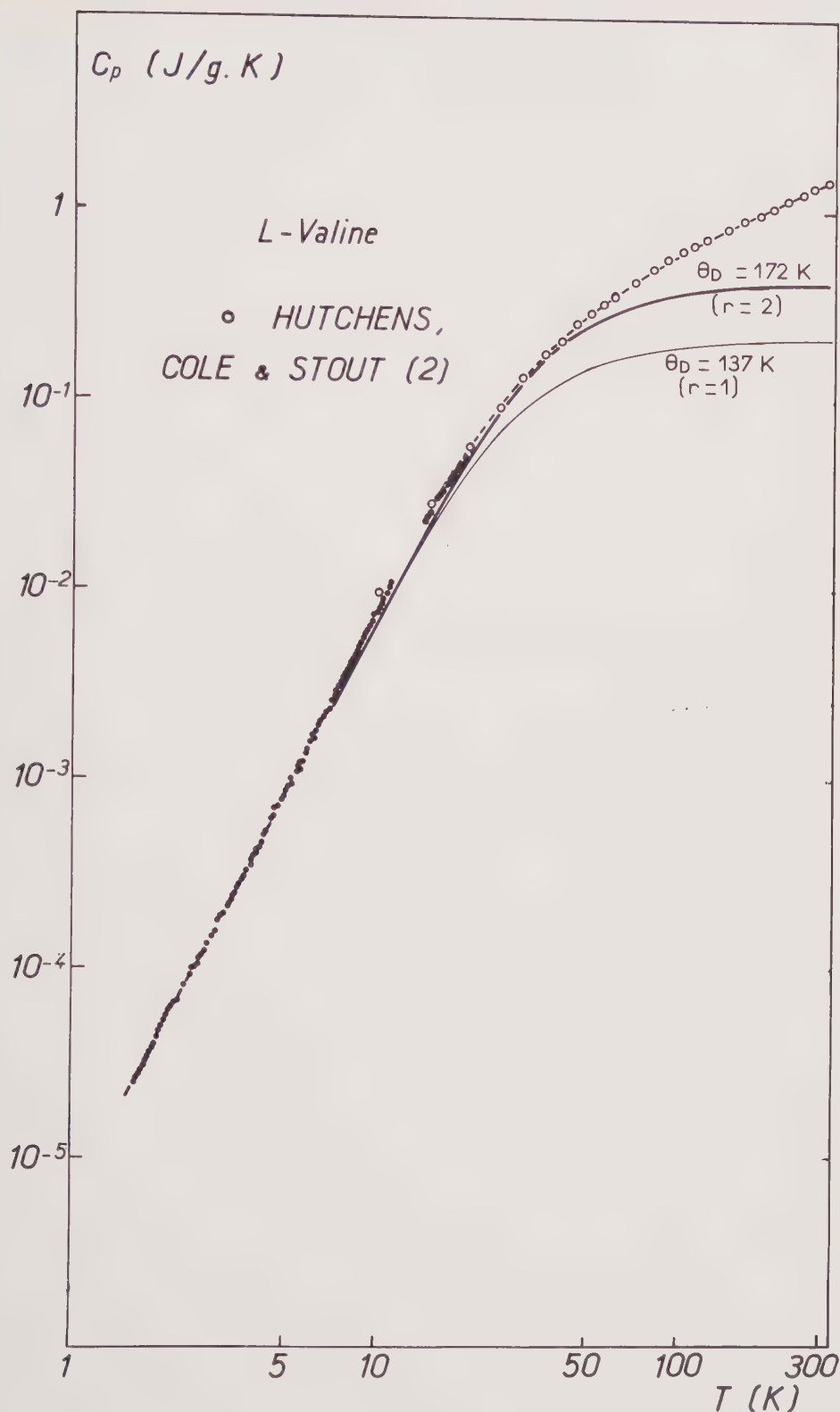


Figure II-5 : Variation thermique de la chaleur spécifique de la L-valine représentée en coordonnées logarithmiques (les traits continus rendent compte des calculs théoriques effectués à partir du modèle de DEBYE pour différentes valeurs du paramètre r). ($M = 99$).

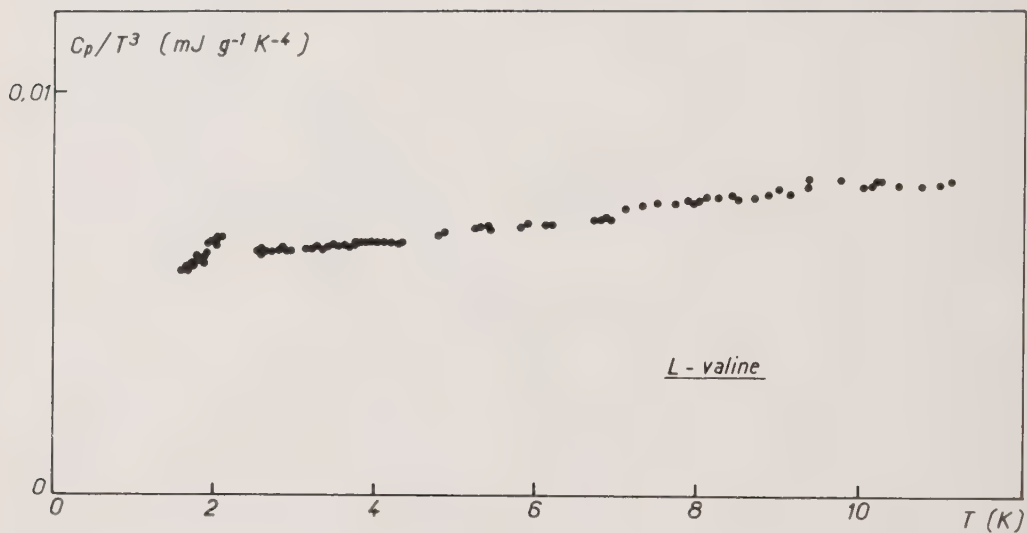


Figure II-6 : Variation thermique du rapport (C_p/T^3) aux très basses températures de la L-valine.

d'hexamères (environ 0.4 g) les expériences n'ont pu être menées à bien que dans le domaine des basses températures.

II - POLYPEPTIDES

Les résultats présentés sont classés de la même manière, d'un côté ceux concernant la poly-L-alanine (figures II-7, 8 et 9) et, de l'autre, ceux relatifs à la poly-L-valine (figures II-10 et 11).

L'examen de la figure II-9 met en évidence un écart à la loi de DEBYE pour les échantillons de poly-L-valine ; des formes semblables de variations thermiques ont été obtenues par FINEGOLD et CUDE ^{12}. C'est une observation importante pour interpréter ces résultats expérimentaux.

D - ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - PARAMETRAGE DES VARIATIONS THERMIQUES DE CHALEUR SPECIFIQUE A PARTIR DES MODELES MACROSCOPIQUES

Dans le cadre de tels modèles, nous nous sommes essentiellement intéressés aux résultats obtenus aux plus basses températures, c'est-à-dire lorsque la chaleur spécifique "acoustique" est seule ou prépondérante.

1 - SOLIDES MOLECULAIRES

Contrairement au cas des solides monoatomiques, le modèle de DEBYE ne permet pas de rendre compte de la variation thermique de la chaleur spécifique aux basses températures des solides organiques moléculaires. Leur interprétation pose des problèmes importants qui sont en général mal résolus, à moins de connaître exactement toutes les courbes de dispersion des phonons optiques et acoustiques ^{37}.

Dans notre cas, nous pouvons situer les difficultés existantes en rappelant que la L-alanine cristallise dans la forme orthorhombique et que la cellule unité contient quatre molécules ^{38} ; il y a donc 52 vibreurs à considérer et trois fois plus de courbes de dispersion. Il en est de même pour la L-valine. En ce qui concerne la tri-L-alanine, à notre connaissance, la structure cristallographique n'est pas connue et une telle évaluation ne peut pas être entreprise. Si l'étude spectroscopique du composé a été complètement effectuée, on peut connaître certaines caractéristiques vibrationnelles inter et intramoléculaires de la branche optique et mener à bien un calcul statistique des propriétés thermodynamiques. Dans ce

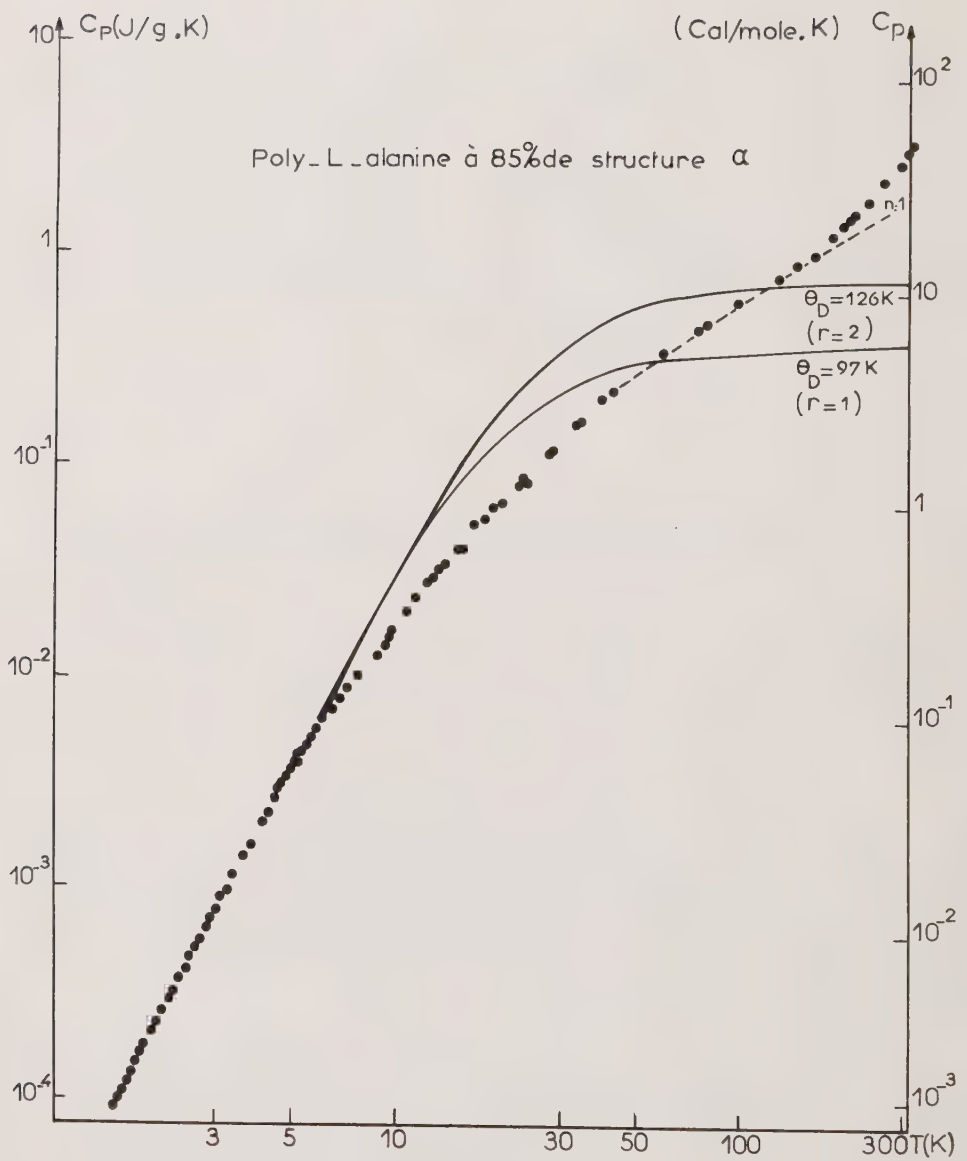


Figure II-7 : Variation thermique de la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous forme α à environ 85 % (les traits continus rendent compte des calculs théoriques effectués à partir du modèle de DEBYE pour différentes valeurs du paramètre r). ($M = 71$).

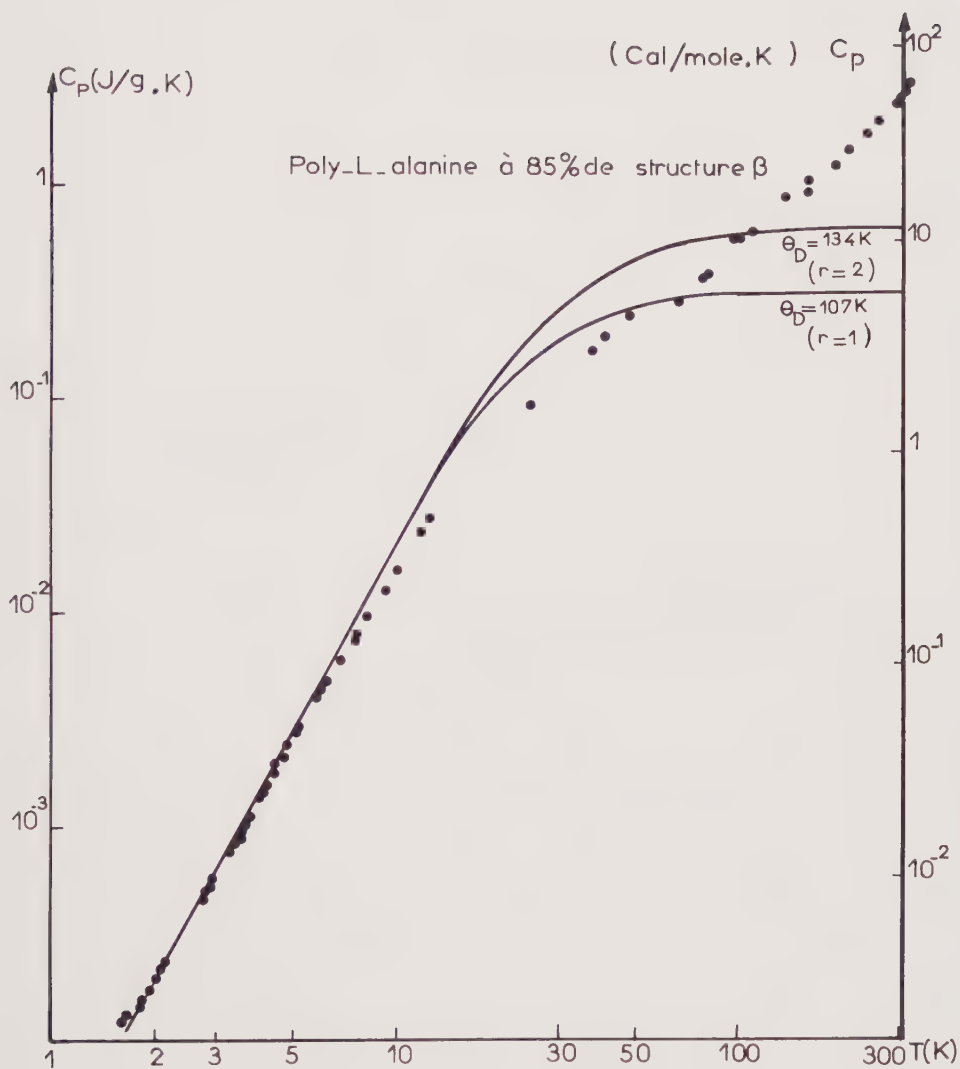


Figure II-8 : Variation thermique de la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous forme β à environ 85 % (les traits continus rendent compte des calculs théoriques effectués à partir du modèle de DEBYE pour différentes valeurs du paramètre r). ($M = 71$).

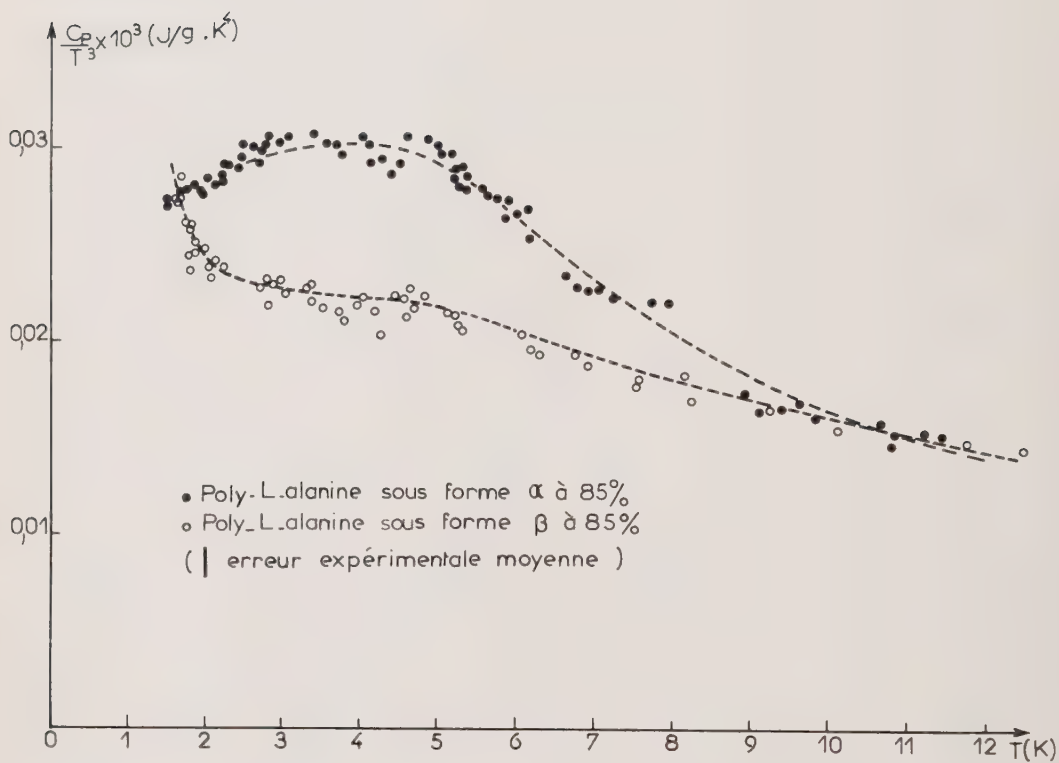


Figure II-9 : Variations thermiques du rapport (C_p/T^3) aux très basses températures de la poly-L-alanine sous formes α et β .

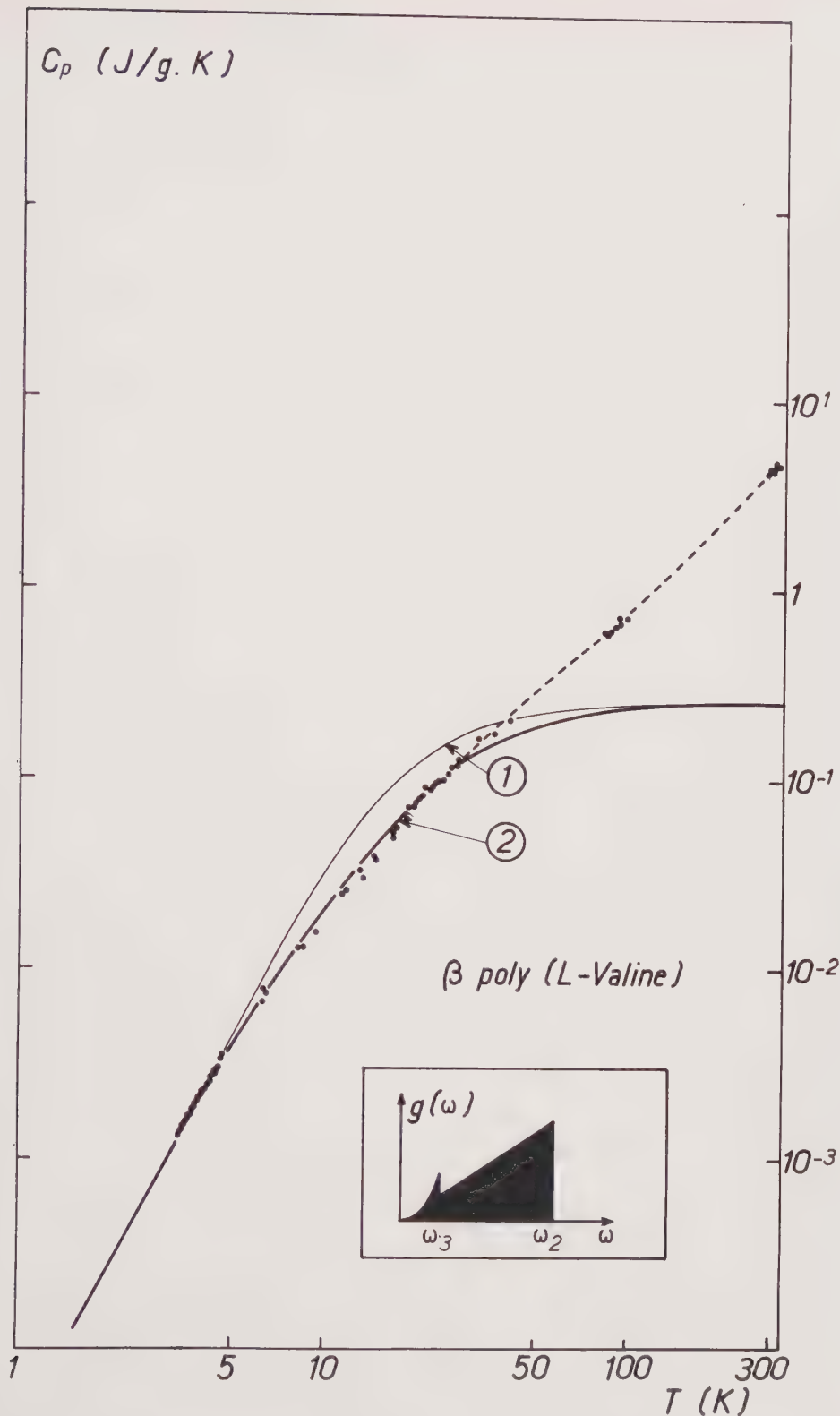


Figure II-10 : Variation thermique de la chaleur spécifique de la β poly-L-valine. Les courbes en traits pleins rendent compte des paramétrages suivants :

1) Modèle de DEBYE avec $r = 1$ ($\theta_D = 82 \text{ K}$)

2) Modèle de DEBYE-TARASOV avec $r = 1$

$\left. \begin{array}{l} (\theta_D = 82 \text{ K}) \\ (\theta_1^D = 130 \text{ K}) \\ (\theta_2^D = 32.5 \text{ K}) \end{array} \right\} \frac{\theta_1}{\theta_2} = 0.25$

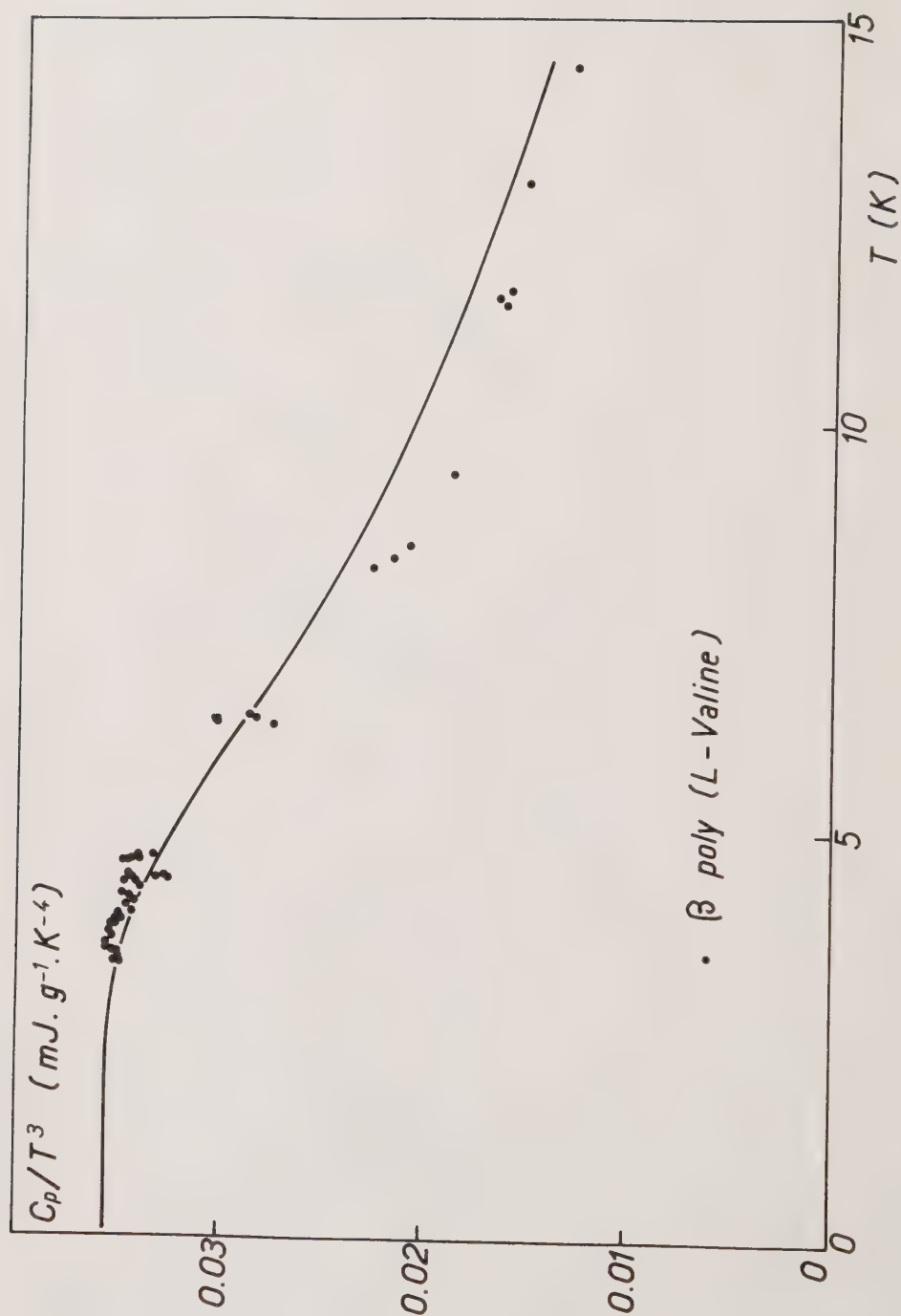


Figure II-11 : Variation thermique du rapport C_p/T^3 aux plus basses températures de la β poly-L-valine (les traits continus représentent le paramétrage à partir du modèle de DEBYE-TARASOV).

cas, diverses méthodes peuvent être employées, la plus connue étant celle de CRUICKSHANK {³⁹} ; l'hypothèse essentielle de cette méthode est d'assimiler chaque vibration optique à un vibreur d'EINSTEIN.

Afin de paramétrer nos résultats, nous avons employé une méthode macroscopique plus empirique due à KITAIGORODSKII {⁴⁰} et également proposée par LORD, AHLBERG et ANDREWS {⁴¹}.

En effet, si nous utilisons le modèle de DEBYE classique pour un solide tridimensionnel (Cf. Chapitre I), on peut déterminer la température de DEBYE θ_D en utilisant la relation suivante valable à basse température seulement {⁴²} :

$$C_v = \frac{12}{5} r R \pi^4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad [II-1]$$

où : R = constante des gaz parfaits

r = nombre de vibreurs.

Deux cas simples peuvent être envisagés :

- soit assimiler chaque molécule à une entité vibrationnelle ($r = 1$), et considérer le solide moléculaire comme un solide atomique obéissant à la loi empirique de DULONG et PETIT ;
- soit dénombrer le nombre exact de vibreurs dans chaque molécule ($r = 13$ pour la L-alanine et 33 pour la tri-L-alanine), calculer la température de DEBYE et la fonction de DEBYE correspondante.

Les résultats de nos paramétrages sont portés sur les figures II-2, 3 et 4.

Pour la L-alanine et la L-valine, l'accord entre la fonction de DEBYE-KITAIGORODSKII et les résultats expérimentaux est bon jusqu'à $\theta_D/T \approx 4$. Au-dessus de cette température, la chaleur spécifique expérimentale est supérieure à la chaleur spécifique calculée, car les vibrations optiques sont thermiquement excitées et la chaleur spécifique moléculaire n'est plus négligeable. Au voisinage de la température ordinaire, en outre, les termes anharmoniques, entraînant une différence ($C_p - C_v$) deviennent appréciables et sont responsables de la croissance constatée.

Pour la tri-L-alanine, le résultat observé est similaire: le paramétrage effectué est également valable tant que $\theta_D/T < 4$. Nous pouvons cependant remarquer qu'entre 10 et 30K, les points expérimentaux sont légèrement en dessous de la courbe calculée. Cet écart pourrait être corrigé en considérant la dépendance thermique de la température de DEBYE; cependant un tel raffinement n'apporterait aucun élément nouveau dans le cadre de cette étude.

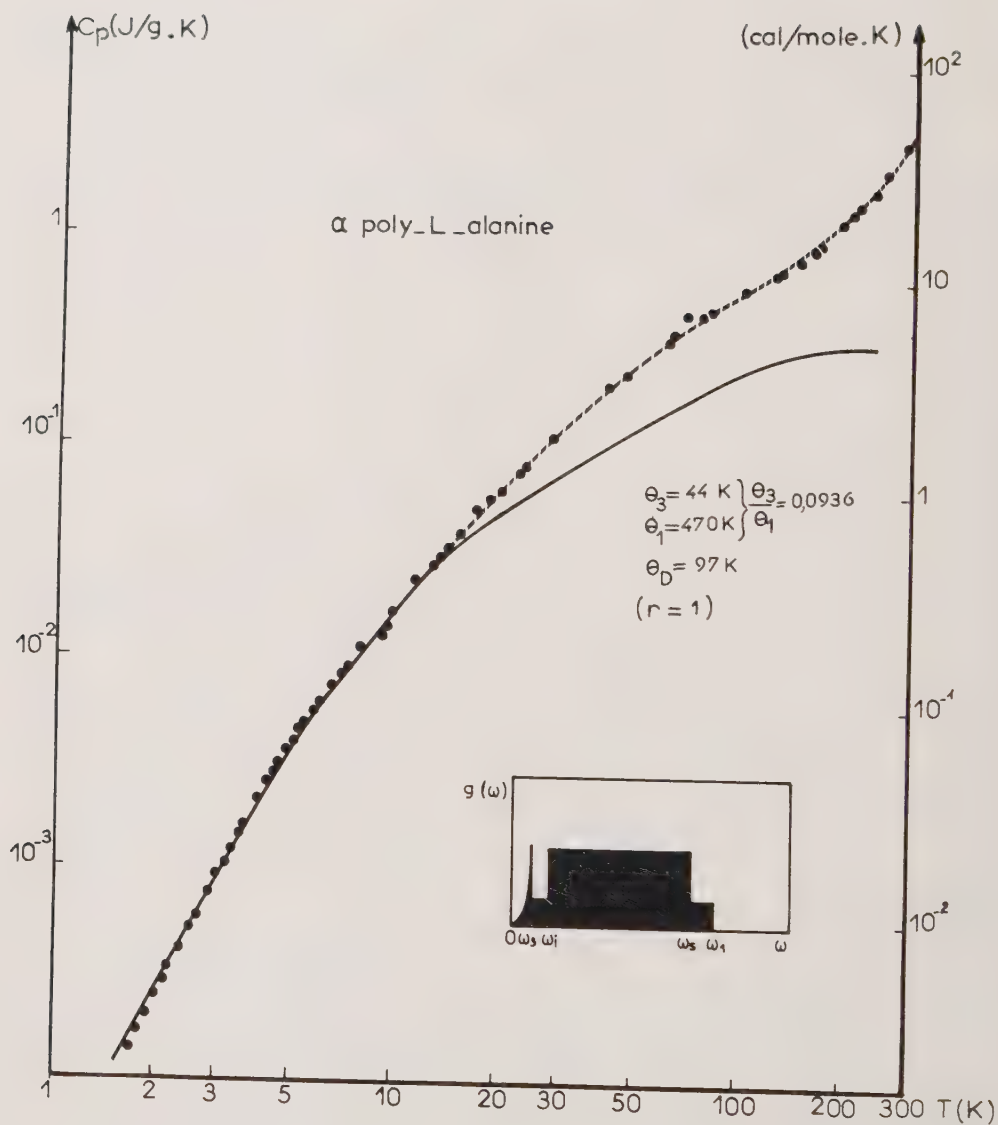


Figure II-12 : Variation thermique de la chaleur spécifique de la poly-L-alanine
 sous forme α paramétrée en utilisant le modèle de TARASOV $C_{1,3}$.

Pour le composé hexa-L-alanine (Fig.II-4), le paramétrage de la chaleur spécifique est fait dans un domaine plus restreint de température mais il montre que le modèle de KITAIGORODSKII s'applique également avec succès.

Comme nous allons le voir, ce modèle permet essentiellement de comparer les solides moléculaires entre eux et de les distinguer d'autres types de solides.

2 - LES POLYMERES

a - Analyse générale

Pour interpréter correctement la variation thermique de la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous la forme d'hélice ou de feuillets plissés, il faut considérer ces échantillons se trouvant à l'état purement cristallin et constitués des deux formes connues. Nous avons donc utilisé une loi d'additivité pour déterminer la chaleur spécifique de chaque structure, ce qui suppose implicitement qu'il n'existe pas de phase désordonnée en pelote statistique dans le polymère étudié. En utilisant les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge, nous avons donc déterminé, en corrigeant point par point les données expérimentales, la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous forme α et sous forme β : nous nous intéresserons maintenant à ces seuls résultats (figures II-12 et 13).

Il est bon de vérifier tout d'abord que le paramétrage utilisé habituellement pour les solides moléculaires ne peut pas rendre compte des faits expérimentaux. Si nous essayons, en effet, d'appliquer le modèle de DEBYE (nombre de vibreurs indépendants $r = 1$) ou même la loi de KITAIGORODSKII ($r = 2$), on constate que les courbes théoriques ajustées aux plus basses températures, dans la région où l'on peut définir la température de DEBYE, présentent une allure assez différente des courbes expérimentales (figures II-7, 8 et 10).

Ainsi, même dans le cas où l'on ne considère que 3 N vibreurs indépendants, ce qui revient à ne tenir compte que des trois branches acoustiques dans l'approximation de DEBYE, la chaleur spécifique calculée est largement supérieure à celle déterminée expérimentalement dans un domaine de température important. Ce premier résultat montre qu'un tel modèle simple ne peut être utilisé. Il faut donc envisager un modèle mieux adapté à ces solides qui, d'un point de vue vibrationnel, sont très anisotropes : c'est le modèle de TARASOV que nous avons développé dans la première partie de ce travail.

b - Modèle de TARASOV

Nous avons tout d'abord paramétré la β -poly-L-valine et la β -poly-L-alanine qui présentent un comportement similaire et assez simple.

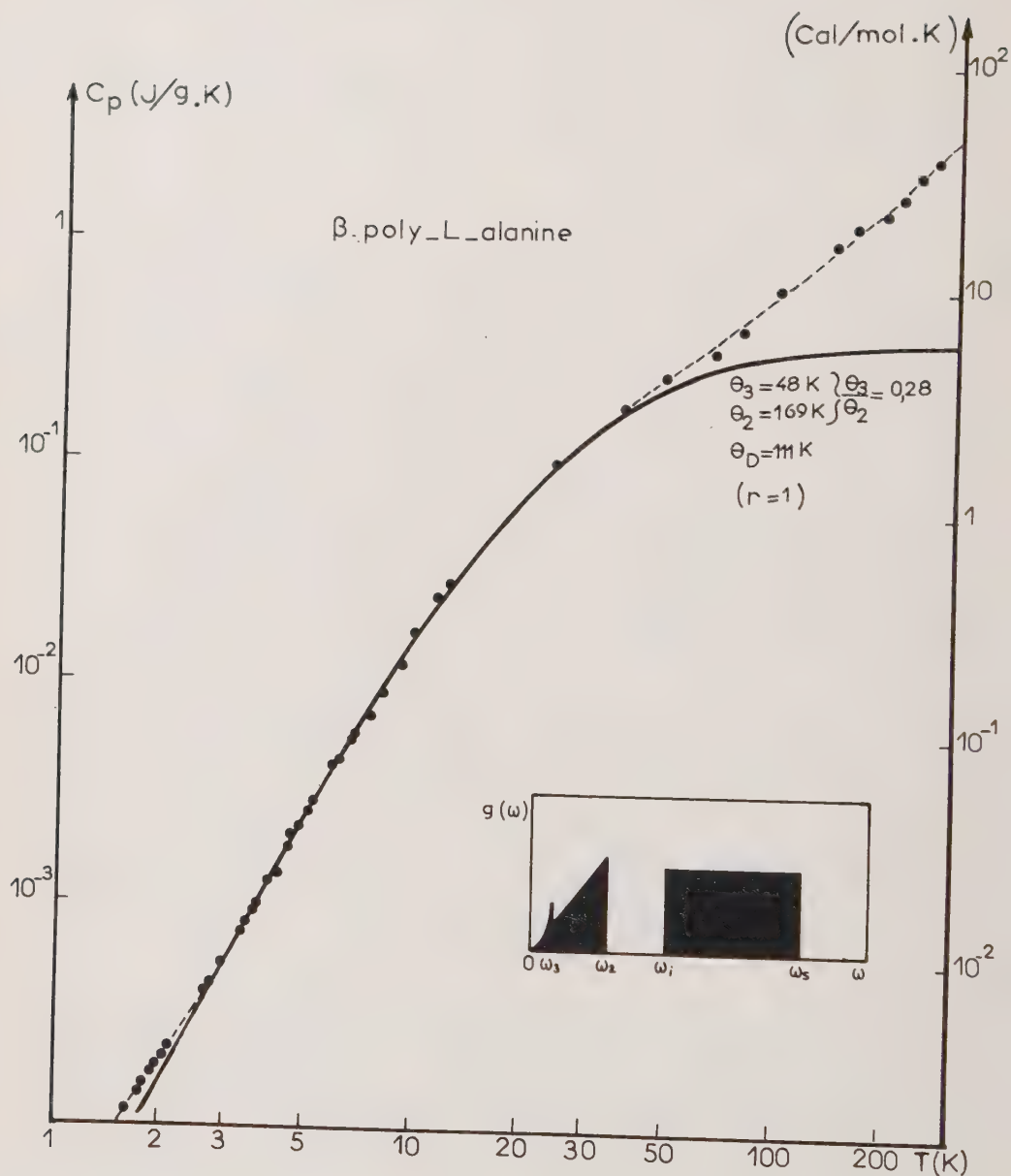


Figure II-13 : Variation thermique de la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous forme β paramétrée en utilisant le modèle de TARASOV $C_{2,3}$

Après une analyse primaire, il apparaît que le modèle de TARASOV, valable pour un solide bidimensionnel est applicable. Les équations [I-34] et [I-35] de la première partie exprimant $C_{2(3)}$ et θ_D doivent rendre compte de ces résultats.

Nous avons donc cherché à paramétrer l'ensemble de la variation thermique pour différentes valeurs du rapport θ_3/θ_2 en supposant toujours un seul type de vibreur ($r = 1$)^{*}. Le² meilleur paramétrage obtenu est satisfaisant entre 3 et 40 K (figures II-10 et 13). Pour la zone des basses températures, nous avons utilisé la représentation $C/T^3 = f(T)$ (figures II-11 et 14) qui permet de confirmer le bon accord entre le calcul et l'expérience, excepté aux plus basses températures dans le cas de la β -poly-L-alanine ; une anomalie, dont seulement une partie a été mise en évidence, semble exister vers 1 K. Cette croissance anormale de la chaleur spécifique a déjà été détectée par FINEGOLD et CUDE^{12} qui l'ont interprétée en superposant au modèle de TARASOV un vibreur d'EINSTEIN de température caractéristique $\theta_E = 2,5$ K.

Il est plus difficile de mener à bien le paramétrage de la variation thermique de la chaleur spécifique de l' α -poly-L-alanine.

D'après l'analyse effectuée, un modèle de TARASOV complet, en accord avec les relations [I-36] et [I-37] de la première partie donnant l'expression $C_{1(3)}$, doit être le plus représentatif. Nous avons tenté de trouver le meilleur paramétrage possible. Le résultat obtenu (figure II-12) n'est pas très satisfaisant, mais fournit cependant un résultat acceptable jusque vers 15 K.

Aux très basses températures (figure II-14), nous constatons en effet que les points expérimentaux se répartissent de part et d'autre de la courbe théorique, à la limite de l'incertitude expérimentale (environ ± 3 %) ; il semble de fait exister, avec ce jeu de coordonnées, un maximum de chaleur spécifique qui masque complètement la dépendance cubique usuelle. Un maximum de ce genre a également été mis en évidence par FINEGOLD et CUDE qui en ont rendu compte en superposant un oscillateur d'EINSTEIN supposé lié à l'existence de parties amorphes dans le polymère.

De plus, ces auteurs trouvent une chaleur spécifique environ 20 à 30 % supérieure à celle que nous avons mesurée,

* Les paramétrages effectués en considérant le nombre de vibreurs comme variable indépendante, nous ont également conduit à trouver une valeur de r très voisine de 1, ce qui tend à confirmer la validité du modèle choisi.

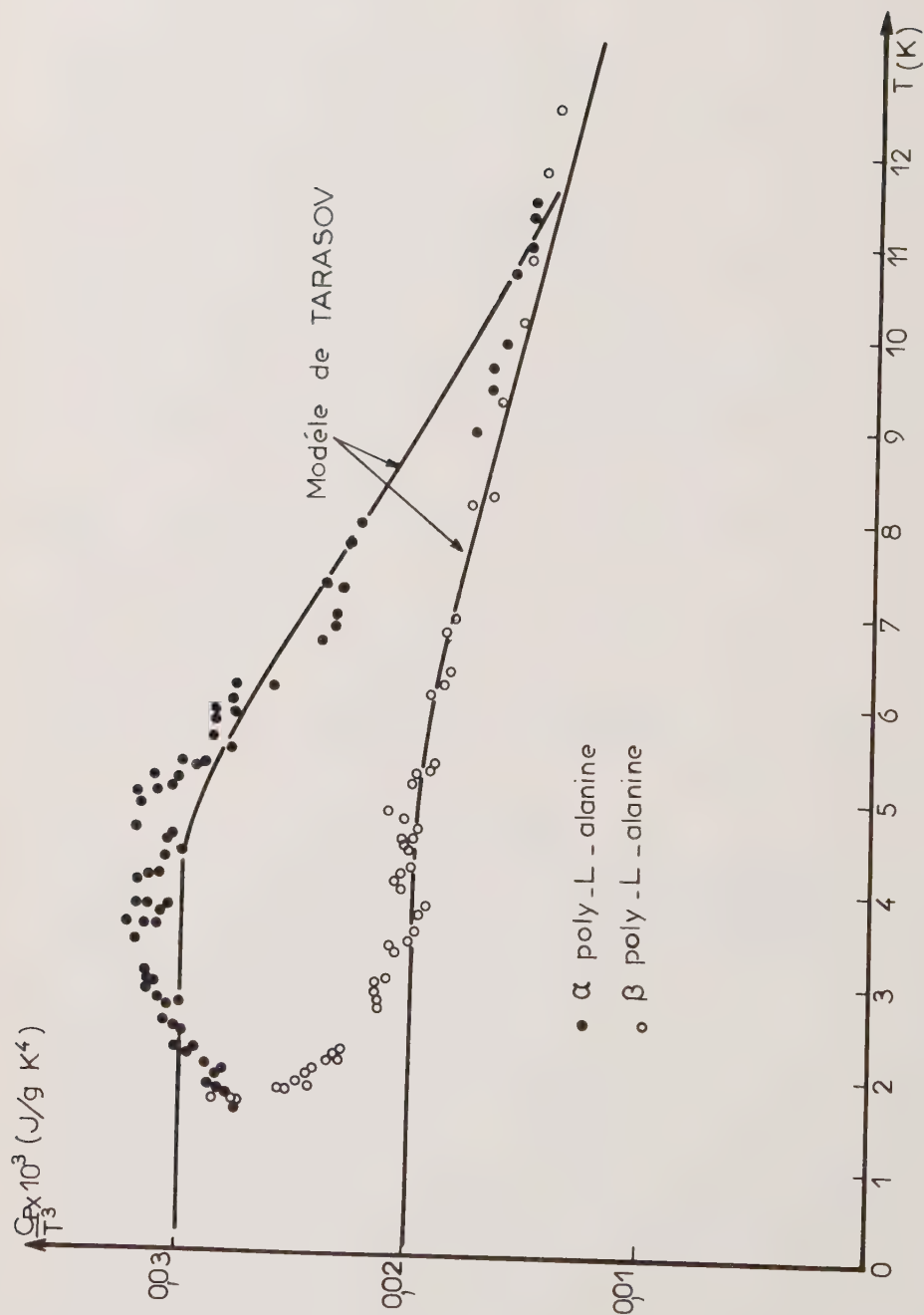


Figure II-14 : Représentation de la variation thermique du rapport C_p/T^3 pour les deux formes "pures" α et β de la poly-L-alanine.

ce qui entraîne une différence sensible des paramètres θ_3 , θ_2 ou θ_1 . Pour expliquer cette divergence, on doit noter que :

- la technique expérimentale est différente ; FINEGOLD et CUDE utilisent des fils de cuivre noyés dans le polymère pour améliorer la conductivité thermique ce qui, à notre avis, peut conduire à des valeurs erronées de la capacité calorifique.

- il semble peu probable qu'ils aient pu obtenir à l'état solide une phase amorphe stable de ce biopolymère.

c - Chaleur spécifique "non acoustique"

Le paramétrage réalisé montre l'existence d'un écart positif entre les courbes théoriques et expérimentales que l'on peut attribuer aux branches optiques de vibrations (figures II-15).

Dans cette zone de température, une dépendance quasi linéaire existe comme dans les polymères ; pour en rendre compte, simplement, on peut remplacer le spectre des branches optiques, ordinairement assimilés à des oscillateurs d'EINSTEIN par un modèle de TARASOV unidimensionnel représentant le fond continu moyen de ces fréquences optiques $\{^4_3\}$:

$$g(\omega) = \frac{N_1}{\omega_s - \omega_i} \quad \omega_i \leq \omega \leq \omega_s \quad [\text{II-2}]$$

où : N_1 est le nombre total de vibreurs pris en considération,
 ω_s et ω_i sont les pulsations maximales et minimales.

On obtient alors une relation analogue à celle obtenue par TARASOV :

$$C_v = NR \left[D_1 \left(\frac{\theta_s}{T} \right) - \left(\frac{\theta_s}{\theta_i} \right) D_1 \left(\frac{\theta_i}{T} \right) \right] \cdot \left[\frac{\theta_s}{(\theta_s - \theta_i)} \right] \quad [\text{II-3}]$$

où : D_1 est la fonction monodimensionnelle de DEBYE,
 θ_s et θ_i les températures de DEBYE associées à ω_s et ω_i ,
 $r = \frac{N_1}{N}$ le nombre de vibreurs, par mole, N étant le nombre d'Avogadro.

Par cette méthode, nous pouvons ainsi rendre compte de la variation thermique de la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous forme α et sous forme β jusqu'à 110 K. Les

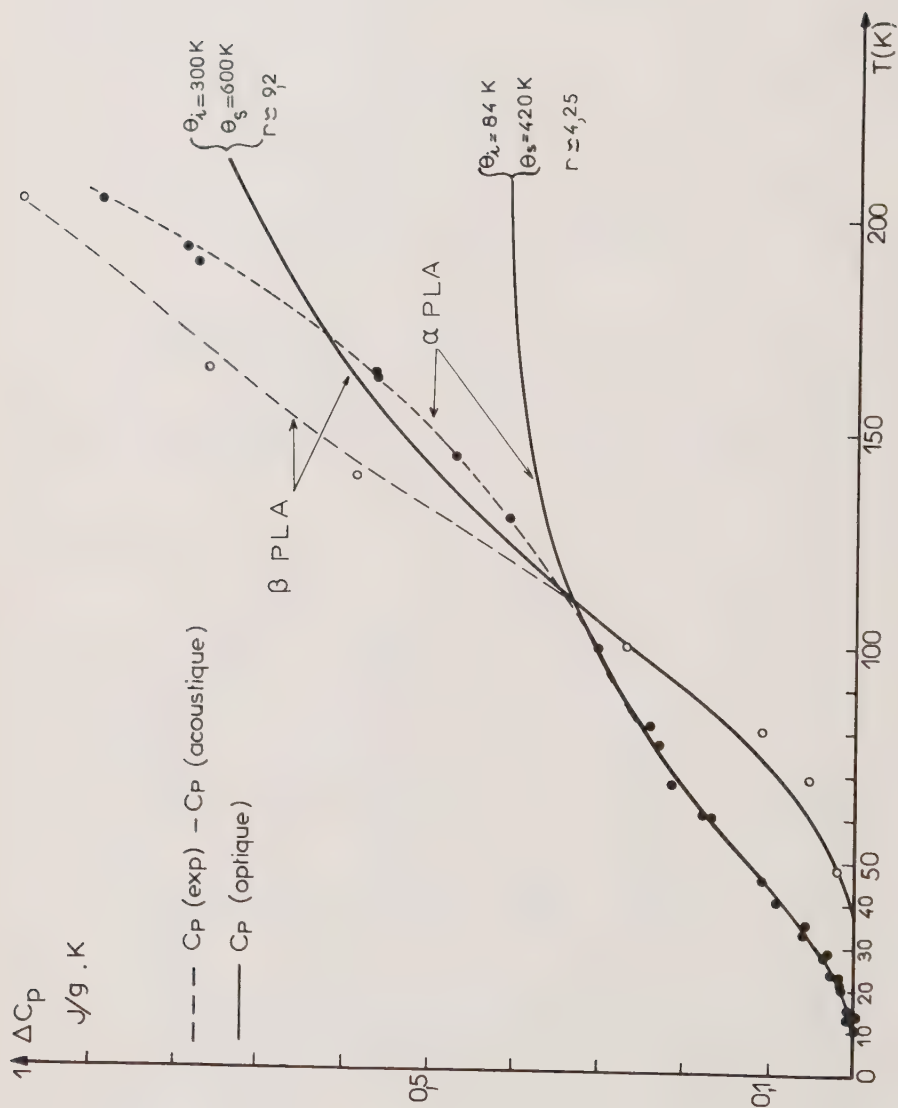


Figure II-15 : Différence en fonction de la température de la chaleur spécifique expérimentale et de la chaleur spécifique "acoustique" calculée d'après le modèle de TARASOV ; contribution supposée de branches optiques de vibrations d'après l'équation II-3.

valeurs des différents paramètres sont pour la forme α : $\theta_i = 84$ K, $\theta_s/\theta_i = 5$, $r \approx 4,25$ et pour la forme β : $\theta_i = 300$ K, $\theta_s/\theta_i = 2$, $r_s \approx 9,20$. Un résultat similaire serait obtenu à partir des résultats de chaleur spécifique de la β -poly-L-valine.

Signalons que ce paramétrage possède un aspect plus qualitatif que quantitatif, surtout en ce qui concerne la poly-L-alanine sous forme α : en effet, la valeur de N ne peut être calculée qu'après avoir déterminé la meilleure courbe théorique.

L'écart observé à plus haute température peut être attribué à la présence de termes anharmoniques qui deviennent importants à cette température, ce qui se traduit par une différence $C_p - C_v$ non négligeable ; l'influence de ces termes est encore plus sensible si l'on se trouve au voisinage d'une transition, telle qu'une transition hélice-pelote.

En définitive, nous avons trouvé un spectre de phonons permettant de paramétrer convenablement la variation thermique de la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous forme α et sous forme β , entre 1 K et 110 K.

Ainsi que le montre la représentation de la fonction de distribution des phonons portée en encart sur les figures II-12 et 13, le recouvrement du spectre acoustique et du spectre optique souligne la difficulté pour paramétrer la chaleur spécifique de la poly-L-alanine en particulier sous forme α .

II - ANALYSE DES RESULTATS

La validité du modèle macroscopique utilisé doit être examinée ; en effet, la chaleur spécifique de ces solides moléculaires et, essentiellement, de ces polymères est délicate à interpréter.

Nous pouvons dénombrer les différentes formes d'énergie existantes dans de tels solides, ainsi que nous l'avons vu dans la première partie ; il existe :

- les vibrations acoustiques et optiques de réseau,
- les vibrations optiques intramoléculaires,
- les vibrations associées aux défauts de réseau liés à la non-cristallinité du produit,
- les rotations partielles ou totales de partie de molécules.

Les modèles macroscopiques de TARASOV ne rendent compte que des vibrations acoustiques et de certaines vibrations optiques ; il est donc indispensable de comparer les résultats obtenus avec les autres analyses théoriques proposées.

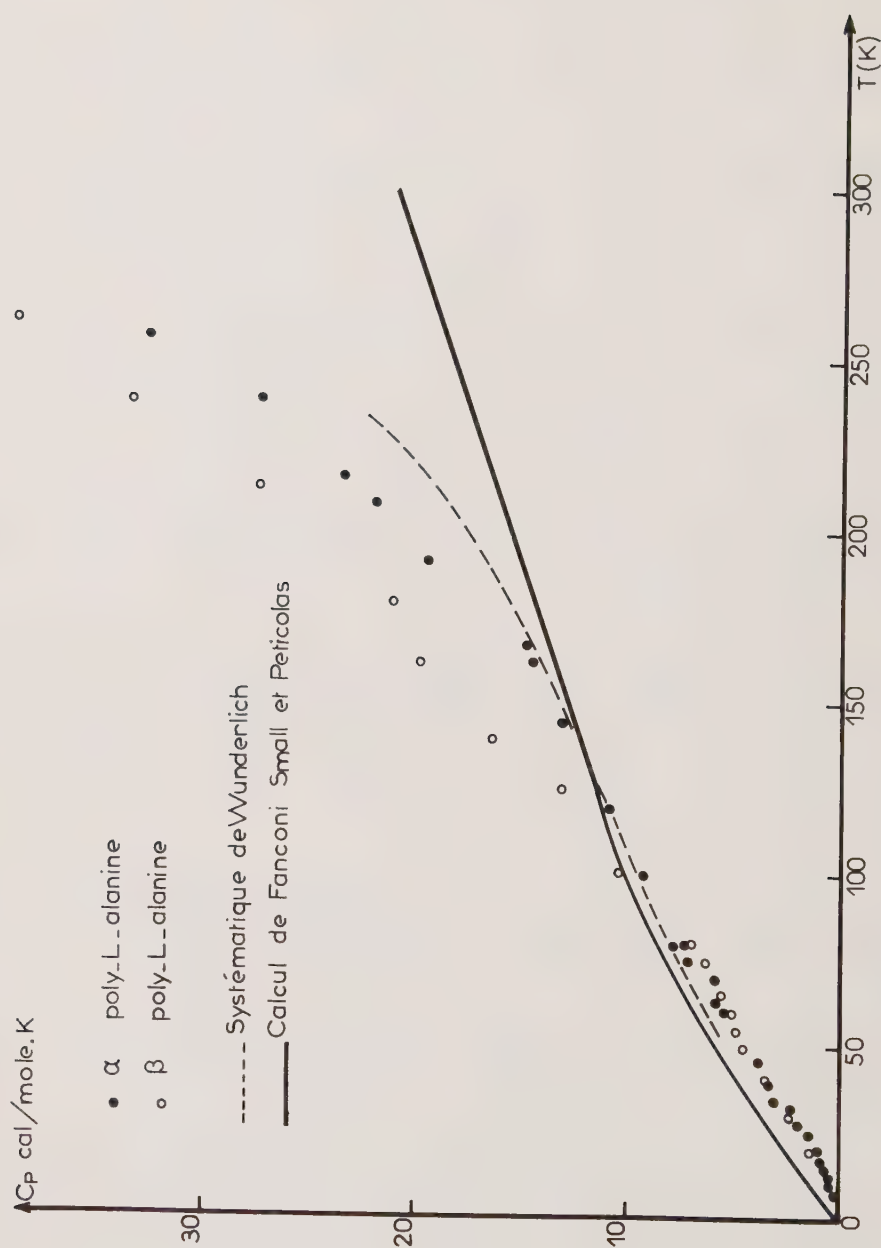


Figure II-16 : Comparaison entre les résultats expérimentaux, le calcul théorique de FANCONI, SMALL et PETICOLAS (41) et la systématique de WUNDERLICH (46).

1 - COMPARAISON AVEC LES MODELES MICROSCOPIQUES

Pour connaître la chaleur spécifique d'un composé, il faut déterminer la fonction de distribution des pulsations $g(\omega)$. Comme nous l'avons vu dans la première partie, un modèle atomique tel qu'il a été développé par BORN et VON KARMAN, permet de calculer les courbes de dispersion $\omega = f(k)$ et la fonction de distribution $g(\omega)$ (Cf. équation [I-16] de la première partie).

Dans le cas d'un solide moléculaire ou macromoléculaire, le calcul est assez complexe ; il a été cependant abordé par FANCONI et PETICOLAS ^{44} dans le cas de la poly-L-alanine sous forme α . Rappelons à cet effet que le pas de l'hélice α est pris égal à 3,6 motifs peptidiques mais que l'étude structurale aux rayons X montre que la cellule unité comprend en réalité 37 motifs peptidiques ^{45}. FANCONI, SMALL et PETICOLAS ^{46} ont effectué un calcul théorique des courbes de dispersion à l'intérieur de la première zone de BRILLOUIN en utilisant la méthode de WILSON ; pour ce faire, ils ont émis l'hypothèse fondamentale de supposer chaque chaîne polypeptidique comme isolée.

Ils ont pu, dans le cadre de cette approximation, calculer toutes les branches optiques et acoustiques et obtenir pour les premières vibrations un accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux d'infrarouge et de Raman. Par intégration numérique des courbes de dispersion, ces auteurs ont pu tracer un histogramme de la fonction $g(\omega)$ et ils ont calculé ensuite la chaleur spécifique entre 10 et 300 K : le résultat obtenu est porté sur la figure II-16. La comparaison avec nos résultats expérimentaux montre que l'accord est acceptable entre 70 et 150 K seulement. Dans cette zone de température, la chaleur spécifique "optique" est prépondérante (la fréquence optique la plus basse est située à 79 cm^{-1} , soit 110 K environ) et quasi linéaire en raison du modèle choisi. Au-dessus de 150 K, les effets anharmoniques et surtout d'autres mouvements liés à l'approche de la température de la transition hélice-pelote peuvent intervenir.

Mais c'est la région des plus basses températures qui nous intéresse essentiellement. FANCONI ^{43} a calculé la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous forme α mais également sous forme β en reprenant la méthode mise au point pour rendre compte des propriétés spectroscopiques de la polyglycine en feuillets plissés ^{44}.

Dans les deux cas, l'accord avec nos résultats expérimentaux n'est pas satisfaisant ; les calculs fournissent une valeur de la chaleur spécifique environ 10 à 100 fois trop

élevée. Ainsi que le signale FANCONI {²²} lui-même, l'absence d'interactions entre chaînes ou entre feuillets plissés, c'est-à-dire de structure tridimensionnelle, n'est plus une approximation acceptable à très basse température. L'étude théorique complète reste donc à faire ; bien que posant des problèmes de calcul délicats à résoudre, elle a été abordée récemment dans le cas de la polyglycine II {¹⁵}. Une remarque intéressante peut cependant être effectuée. FANCONI, SMALL et PETICOLAS {⁴⁶}, après une première étude théorique de PETICOLAS et DOWLEY {⁴⁹} ont calculé les branches acoustiques de vibrations pour une hélice α : un modèle simple de chaîne, où chaque maillon représente un motif peptidique dans lequel on ne tient compte que des interactions entre plus proches voisins, mais aussi des liaisons hydrogènes avec les troisièmes voisins (figure II-1), permet de calculer la courbe de dispersion longitudinale. Celle-ci est représentée par l'expression suivante :

$$\omega(k) = 2 \left[\omega_s^2 \sin^2 \left(\frac{3,6 \vec{k} \cdot \vec{d}}{2} \right) + \omega_R^2 \sin^2 \left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{d}}{2} \right) \right]^{1/2} \quad [\text{II-4}]$$

(avec la condition cyclique : $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{d} \cdot N) = 1$).

ω_s et ω_R sont les pulsations caractéristiques rendant compte des interactions respectivement entre 3ème plus proches voisins (liaisons H) et les plus proches voisins de la chaîne).

Pour certaines valeurs de ces grandeurs ($\omega_R < \omega_s$) {²³}, la courbe de dispersion à l'intérieur de la zone de BRILLOUIN peut présenter un maximum et un minimum successifs ($d\omega/dk < 0$). Si une telle situation peut exister, même en tenant compte des interactions entre chaînes, la chaleur spécifique aux très basses températures ne doit pas obligatoirement suivre la loi de DEBYE ($C_v \sim T^3$). C'est donc une possibilité d'expliquer les difficultés d'interprétation que nous avons déjà rencontrées. Actuellement, la diffusion inélastique des neutrons sur un monocristal de α -poly-L-alanine pourrait seule justifier cette hypothèse. Une première tentative sur un échantillon polycristallin n'a pas permis d'élucider cette question {⁴⁵}

2 - COMPARAISON AVEC LES AUTRES POLYMERES ET LA SYSTEMATIQUE DE WUNDERLICH

Pour interpréter les variations thermiques de chaleur spécifique des polymères, le modèle de TARASOV est souvent utilisé. Il faut cependant remarquer que dans la plupart des cas, l'équation de TARASOV donnant $C_{1(3)}$ est utilisée empiriquement, sans effectuer de distinction entre les vibrations acoustiques et optiques.

Il est donc délicat de confronter les résultats obtenus sur ces polymères classiques avec ceux présentés ici sur la poly-L-alanine. Cependant, une comparaison intéressante peut être effectuée en utilisant l'analyse systématique de WUNDERLICH {⁵¹}. En comparant les variations thermiques de la chaleur spécifique de tous les polymères étudiés entre 60 et 240 K, cet auteur a déterminé les contributions de chaque groupement chimique en fonction de la température. A partir de cette systématique donnant les valeurs pour les groupements CH, CH₃, CO-NH, nous avons calculé la chaleur spécifique de la poly-L-alanine. Sur la figure II-16 nous avons comparé le résultat obtenu avec celui fourni par FANCONI, SMALL et PETICOLAS {⁴⁶} et nos résultats expérimentaux. L'accord entre la courbe calculée et les points expérimentaux obtenus pour l'échantillon de structure hélicoïdale est satisfaisant entre 80 et 150 K. Il rend mieux compte que le calcul théorique de la croissance de la chaleur spécifique aux plus hautes températures en tenant compte empiriquement des effets anharmoniques.

Il est en outre intéressant de noter que le comportement de l'échantillon sous forme β est nettement différent. Ce résultat confirme bien que la structure β en feuillets plissés ne peut pas être assimilée à une structure unidimensionnelle comme celle des polymères habituels. Par conséquent, il n'est pas utile d'appliquer cette systématique pour rendre compte des résultats obtenus avec la β -poly-L-valine.

III - INTERPRETATION PHYSIQUE

Les résultats obtenus permettent une interprétation en fonction du degré de polymérisation et de la nature du groupement R substitué sur le motif peptidique.

1 - EVOLUTION EN FONCTION DU DEGRE DE POLYMERISATION

Nous pouvons examiner la variation de la température de DEBYE θ_D pour les différents composés étudiés en fonction du nombre de motifs peptidiques (figure II-17). Pour ce faire, nous avons choisi un nombre de vibreurs égal à un, même pour les solides moléculaires, afin de présenter une série homogène: c'est celle de la L-alanine. Il n'y a pas d'évolution régulière avec le degré de polymérisation mais passage par une valeur minimale de la température de DEBYE qui devrait se situer pour un multimère d'ordre voisin de 10-12. Ce résultat est en accord avec les études conformationnelles à l'état liquide qui montrent l'apparition d'une structure hélicoïdale ou en feuillets plissés. Du point de vue thermodynamique, on constate que l'on passe d'un certain type d'ordre dans les solides moléculaires à un autre dans les polypeptides caractérisé par une anisotropie

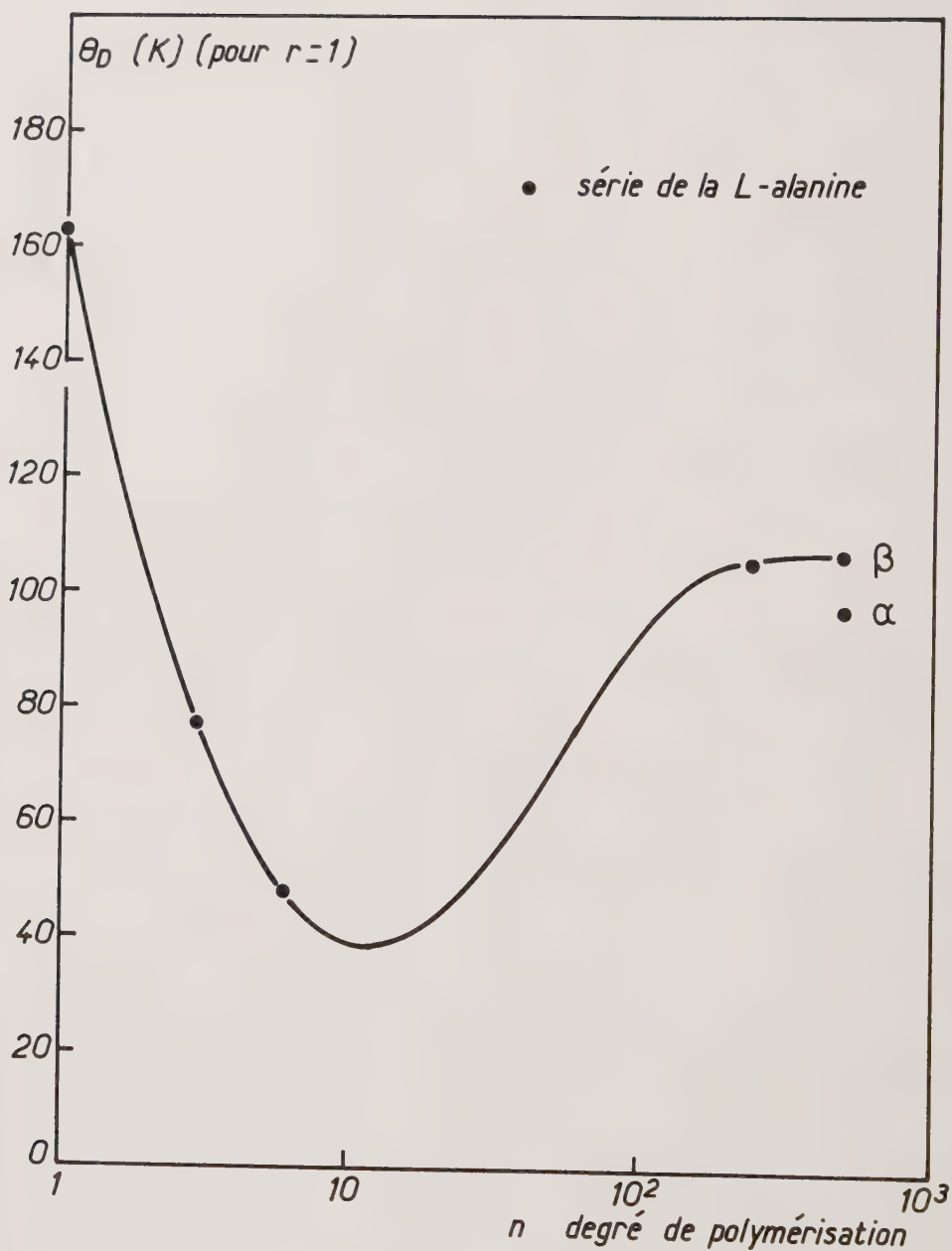


Figure II-17 : Evolution de la température de DEBYE θ_D (pour $r = 1$) en fonction du degré de polymérisation.

vibrationnelle par une étape intermédiaire désordonnée correspondant à un maximum d'entropie (nous reviendrons sur cet aspect du problème à la fin de ce chapitre.

2 - INFLUENCE DU GROUPEMENT LATERAL

Pour apporter un élément de réponse à cette question nous avons examiné la série de L-valine pour laquelle le groupement de substitution $[R = -CH(CH_3)_2]$ est beaucoup plus volumineux que dans la série de la L-alanine ($R = -CH_3$). Un effet d'encombrement stérique joue ; en effet une structure en hélice n'est pas stable, en principe, dans la poly-L-valine.

Pour examiner cet effet, il faut revenir à un modèle microscopique pour expliciter les températures caractéristiques de vibration. Rappelons que dans un modèle atomique ^[51] on montre que les températures de DEBYE sont proportionnelles à la racine carrée des constantes de force f et inversement proportionnelles à la racine carrée des masses moléculaires M , soit :

$$\theta_D \sim \sqrt{\frac{f}{M}}$$

Un tel calcul peut être fait pour comparer les deux séries étudiées. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II-2.

T A B L E A U II-2

COMPOSES	$\left(\frac{\theta_{D_{val}}}{\theta_{D_{ala}}} \right)_{exp}$	$\frac{f_{val}}{f_{ala}} = \left(\frac{\theta_{D_{val}}}{\theta_{D_{ala}}} \right)^2 \times \left(\frac{M_{ala}}{M_{val}} \right)$
Amino-acides	0.839	0.925
Polypeptides β	0.738	0.760

Nous concluons que les forces de couplage entre les molécules ou les motifs peptidiques sont plus faibles pour la série de L-valine ainsi que l'on devait s'y attendre.

La comparaison peut être étendue à l'anisotropie vibrationnelle observée pour les deux polypeptides en feuillets plissés. Cette anisotropie est caractérisée par le rapport

T A B L E A U II-3

ECHANTILLONS	$S_{273}^{\circ} = \int_0^{273} \frac{C_p}{T} dT$ en joule/mole.K	S_{273}° "acoustique" en joule/mole.K
L-alanine *	118.8	44.9
L-valine *	164.6	45.1
Tri-L-alanine	356 $\pm$ 3	45.5
Hexa-L-alanine	356 $\pm$ 3	45.6
Hexa-L-valine		
α poly-L-alanine	101.7 $\pm$ 2	35.3 $\pm$ 5
β poly-L-alanine	116.7 $\pm$ 2	48.9 $\pm$ 5
β poly-L-valine	239 $\pm$ 12	56.6 $\pm$ 10
Insuline de Boeuf* hydraté	125.1	26.5 $\pm$ 15
Chymotrypsinogène A* hydraté	138.7	29.8 $\pm$ 15
Méthémoglobine(CN ⁻)**	138.7	46.5 $\pm$ 10

* d'après HUTCHENS, COLE et STOUT - L'entropie de ces protéines a été calculée pour 100 g de produit.

** voir les résultats présentés dans la troisième partie de ce travail.

$\frac{\theta_3}{\theta_2}$, qui est de 0.28 pour la poly-L-alanine et de 0.25 pour la poly-L-valine donc pratiquement identique.

La principale différence observée doit, par conséquent, être liée au comportement bidimensionnel. Les formes en feuillets plissés sont dues aux liaisons hydrogènes NH---O entre chaînes peptidiques (figure II-1). Si nous comparons les fréquences optiques d'élongation de ces deux polypeptides $\{^{48}\}$ avec la température de DEBYE bidimensionnelle, il vient :

$$\frac{\nu_{\text{NH---O(val)}}}{\nu_{\text{NH---O(ala)}}} = 0.819 \quad \text{et} \quad \frac{\theta_2(\text{val})}{\theta_2(\text{ala})} = 0.769$$

L'accord est satisfaisant ; il confirme bien que nous sommes en présence de polypeptides isostructuraux avec une liaison hydrogène plus faible dans la poly-L-valine du fait de l'encombrement stérique des groupements isopropyle. Une deutériation du groupement amine serait d'ailleurs une autre voie d'étude de l'influence de la liaison hydrogène sur l'anisotropie vibrationnelle.

3 - ASPECT THERMODYNAMIQUE : COMPARAISON AVEC LES PROTEINES ET LES POLYPEPTIDES

Les seules mesures de chaleur spécifique sur des protéines sont dues à HUTCHENS, COLE et STOUT $\{^{16}\}$ qui ont exploré la gamme de température 10-300 K ; leurs résultats expérimentaux ont été paramétrés par DELHAES $\{^{17}\}$. Les températures de DEBYE déterminées pour les protéines sont légèrement supérieures à celles obtenues pour les β polypeptides et en accord avec celle de l' α poly-L-alanine bien que l'anisotropie vibrationnelle définie par le rapport θ_3/θ_1 soit moins bien défini en l'absence d'expériences au-dessous de 10 K.

Pour confirmer cette comparaison, une analyse thermodynamique a été entreprise. Nous avons calculé l'entropie molaire standard globale à 273,15 K et l'entropie "acoustique" à la même température correspondant aux seules branches acoustiques de vibrations.

L'examen de ce tableau conduit à deux remarques :

- Le calcul de l'entropie acoustique à 273,15 K n'est pas significatif, car d'une part, on aboutit à un résultat similaire pour tous les solides moléculaires lorsque $T \gg \theta_D$, et d'autre part, la précision du paramétrage n'est pas suffisante dans le cas des biopolymères pour apporter une information

supplémentaire.

- La détermination de l'entropie globale met en évidence le passage par une entropie maximale avant l'apparition d'une structure polymérique, hélicoïdale ou en feuillets plissés. Cependant, les structures en feuillets plissés présentent une entropie supérieure indiquant une structure moins ordonnée à l'état solide. Il serait alors logique de s'attendre à une entropie encore plus élevée pour une forme en pelote statistique. De plus, si nous comparons avec les protéines globulaires leur entropie est du même ordre de grandeur ; ces hétéropolymères présentent un ordre pratiquement aussi élevé que les polypeptides symbolisé par leurs structures secondaires et tertiaires. A ce propos, l'étude de protéinoïdes synthétisés thermiquement et présentant des similitudes structurales étroites mais pas d'activité biologique réelle {⁵³} pourrait être intéressante.

E - CONCLUSION

L'interprétation théorique des résultats de chaleur spécifique a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- les monomères, trimères et hexamères se comportent comme des solides moléculaires usuels : le modèle empirique de KITAIGORODSKII rend mieux compte des résultats obtenus que le modèle de DEBYE ;
- les polymères, aussi bien sous la forme d'hélice α que sous la forme β en feuillets plissés, présentent une chaleur spécifique qui n'obéit pas à un modèle simple ; l'emploi, comme dans les polymères usuels, du modèle de TARASOV, permet de paramétrer convenablement, entre 1 et 40 K, la chaleur spécifique des polymères sous forme β , en supposant le passage d'un comportement vibrationnel typiquement tridimensionnel à un comportement bidimensionnel, dû aux liaisons H intermoléculaires responsables d'une conformation plane.

Ce modèle ne s'applique pas aussi nettement dans le cas du polymère sous forme α ; deux explications peuvent être invoquées : soit la présence d'une phase amorphe car il existe une grande similitude entre nos résultats et ceux obtenus avec les polymères usuels amorphes, soit l'existence d'une anomalie de nature intrinsèque, liée à l'allure particulière des branches de dispersion acoustiques.

Pour lever cette ambiguïté, des calculs théoriques de la chaleur spécifique, à partir d'une structure cristalline bien définie et de données spectroscopiques (I.R., Raman, neutrons), devraient être faits. La chaleur spécifique qui est proportionnelle à l'intégrale du spectre de répartition des phonons $g(\omega)$ permet seulement de contrôler et d'orienter de tels calculs. Ce n'est qu'en menant de front ces différentes études, que des informations plus précises, relatives à la structure et aux propriétés de ces biopolymères, pourront être obtenues.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - K.D. KOPPLE, *Peptides et acides aminés*, Edition Française, Ediscience (1968).
- 2 - J.O. HUTCHENS, A.G. COLE et J.W. STOUT, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4813 (1960).
- 3 - J.O. HUTCHENS, A.G. COLE et J.W. STOUT, *J. Phys. Chem.*, 67, 1128 (1969).
- 4 - A.G. COLE, J.O. HUTCHENS et J.W. STOUT, *J. Phys. Chem.*, 67, 1852 (1963).
- 5 - A.G. COLE, J.O. HUTCHENS et J.W. STOUT, *J. Phys. Chem.*, 67, 2245 (1963).
- 6 - J.O. HUTCHENS, A.G. COLE et J.W. STOUT, *J. Biol. Chem.*, 238, 2407 (1963).
- 7 - J.O. HUTCHENS, A.G. COLE et J.W. STOUT, *J. Biol. Chem.*, 239, 591 (1964).
- 8 - J.O. HUTCHENS, A.G. COLE et J.W. STOUT, *J. Biol. Chem.*, 239, 4194 (1964).
- 9 - R.E. DICKERSON et I. GEIS, *The structure and action of proteins*, Harper and Row, Publishers, New York, Evanston, London.
- 10 - V.D. GUPTA et M.V. KRISHNAN, *J. Phys. B*, 3, 572 (1970).
- 11 - J.O. HUTCHENS, A.G. COLE et J.W. STOUT, *J. Biol. Chem.*, 244, 33 (1970).
- 12 - L. FINEGOLD et J.L. CUDE, *Biopolymers*, 11, 2483 (1972).
- 13 - L. FINEGOLD et J.L. CUDE, *Nature*, 237, p. 334 et 238, p.38 (1972).
- 14 - L. FINEGOLD et J.L. CUDE, *Biopolymers*, 11, 683 (1972).
- 15 - B. FANCONI et L. FINEGOLD, *Science*, vol. 190, 458 (1975).

- 16 - J.O. HUTCHENS, A.G. COLE et J.W. STOUT, *J. Biol. Chem.*, 244, 26 (1969).
- 17 - P. DELHAES, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 270 B, 1522 (1970).
- 18 - V.D. GUPTA, H. BOUTIN et S. TREVINO, *Nature*, 214, 1325 (1967).
- 19 - R.B. SRIVASTAVA et V.D. GUPTA, *Chem. Phys. Letters*, vol. 13, n° 6, p. 628 (1972).
- 20 - K. ITOH et T. SHIMANOUCI, *Biopolymers* 9, 383 (1970).
- 21 - W.L. PETICOLAS et M.W. DOWLEY, *Nature*, 212, 400 (1966).
- 22 - B. FANCONI et W.L. PETICOLAS, *Biopolymers*, 10, 2223 (1971).
- 23 - B. FANCONI, E.W. SMALL et W.L. PETICOLAS, *Biopolymers*, 10, 1277 (1971).
- 24 - B. WUNDERLICH, H. BAUR, *Adv. Polymer. Science* 7, p. 151 (1970).
- 25 - B. WUNDERLICH, *Amer. Chem. Soc. Polym. Chem.*, vol. 9, n° 2, p. 1206
- 26 - H. SCHUSSLER et H. ZAHN, *Chem. Ber.*, 95, 1076 (1960).
- 27 - Y. GRENIE, *Thèse de 3ème cycle*, Bordeaux (1968).
- 28 - G.M. BONORA, D. NISATO et C. TONIOLO, *Die Makromolekulare Chemie*, 176, p. 2536 (1975).
- 29 - C. TONIOLO, G.M. BONORA et A. FONTANA, *Int. J. Peptide Protein Res.*, 6, p. 371 (1974).
- 30 - A. DEL PRA, P. SPADON, C. TONIOLO and G. PANOTTI, *Communication au Congrès Italo-Yougoslave de Cristallographie (Dubrovinsk 1976)*.
- 31 - Y. IWAKURA, K. UNO et M. OYA, *J. Polymer Sc.*, A1, 5, 2867 (1967).
- 32 - K. ITOH, T. NAKAHARA, T. SHIMANOUCI, M. OYA, K. UNO et Y. IWAKURA, *Biopolymers*, 6, 1759 (1968).

- 33 - C.H. BANFORD, A. ELLIOTT et W.E. MANBY, "Synthetic Polypeptides", Academic Press, New York
- 34 - S.M. BLOOM, G.D. FASMAN, G. DE LOZE et E.R. BLOUT, *J. Am. Chem. Soc.* 84, p. 458 (1962).
- 35 - R.F. EPAND and H.A. SHERAGA, *Biopolymers* 6, p. 9571 (1968).
- 36 - E.R. BLOUT, C. DE LOZE, S.M. BLOOM and G.O. FASMAN, *J. Am. Chem. Soc.* 82, p. 3787 (1960).
- 37 - E.F. WESTRUM et J.P. Mc CULLOUGH, *Physics and Chemistry of the organic solid state*, 1, 1 (Interscience Publishers 1963).
- 38 - H.J. SIMPSON et R.E. MARSH, *Acta Cryst.*, 20, 550 (1966).
- 39 - D.W.J. CRUICKSHANK, *Acta Cryst.*, 9, 1005 (1956).
- 40 - A.J. KITAIGORODSKII, *Soviet Physics, Crystallography* 7 (2), 152 (1962).
- 41 - R.C. LORD, J.E. AHLBERG et D.H. ANDREWS, *J. Chem. Phys.* 5, 649 (1937).
- 42 - E.S.R. GOPAL, "Specific heats at low temperatures", p. 31, Heywood Books (London).
- 43 - B. WUNDERLICH, *J. Chem. Phys.*, 37 (6), 1203 (1962).
- 44 - B. FANCONI et W.L. PETICOLAS, *Biopolymers* 10, 2223 (1971).
- 45 - S. ARNOTT et A.J. WONACOTT, *J. Mol. Biol.* 21, 1277 (1971).
- 46 - B. FANCONI, E.W. SMALL et W.L. PETICOLAS, *Biopolymers* 10, 1277 (1971).
- 47 - B. FANCONI, *Communication privée*.
- 48 - B. FANCONI, *J. Chem. Phys.*, 57, 2109 (1972).
- 49 - W.L. PETICOLAS et M.W. DOWLEY, *Nature*, vol. 212, 400 (1966).
- 50 - W. DREXEL, W.L. PETICOLAS, *Biopolymers* 14, p. 715 (1975).
- 51 - B. WUNDERLICH, *Amer. Chem. Soc. Div. Polymers Prep.* 9(2), 1206 (1968).

52 - B. FANCONI, *Biopolymers* 12, p. 2759 (1973).

53 - F. HARE, *J. de Chimie Physique*, 67, 1681 (1970).

ETUDE DE L'HEMINE
ET DES FERRIHEMOGLOBINES

===

A - LES HEMOPROTEINES

Les hémoprotéines sont formées d'une chaîne polypeptidique linéaire et d'un ou de plusieurs groupements prosthétiques qui peuvent leur conférer une fonction particulière spécifique.

Ainsi, dans le cas de l'hémoglobine, un hème, noyau porphyrinique plan avec un atome central de Fer, est lié à la chaîne polypeptidique ou globine. Cette association rend la protéine capable de transporter de l'oxygène. Avant de rappeler très brièvement le rôle biologique d'une telle protéine, nous allons décrire sa structure.

I - STRUCTURE ET ROLE BIOLOGIQUE DE L'HEMOGLOBINE

La complexité de la structure détaillée ^{1} des protéines est principalement due à leur poids moléculaire élevé. Une meilleure description est obtenue en considérant plusieurs degrés d'organisation structurale, dépendant de la nature des interactions nécessaires au maintien de ces degrés.

La myoglobine et l'hémoglobine ont été les deux premières protéines globulaires dont la structure moléculaire détaillée a été révélée par diffraction des rayons X : ce sont les travaux de M.F. PERUTZ et U.C. KENDREW en 1963 ^{2,3}.

La figure III-1 donne une vue générale de l'hémoglobine avec ses quatre hèmes et les quatre chaînes polypeptidiques, soit deux chaînes α de 141 résidus et deux chaînes β de 146 résidus.

Sans entrer dans le détail des structures primaires, secondaires et tertiaires des différentes hémoglobines, il faut signaler que le repliement de la chaîne polypeptidique sur elle-même aménage une poche dans laquelle vient se loger le noyau hème ^{1}. Il est fixé en position 5 (voir figure III-2) par une liaison semi-polaire avec l'atome d'azote du cycle imidazole d'un résidu histidine de la globine ^{4}.

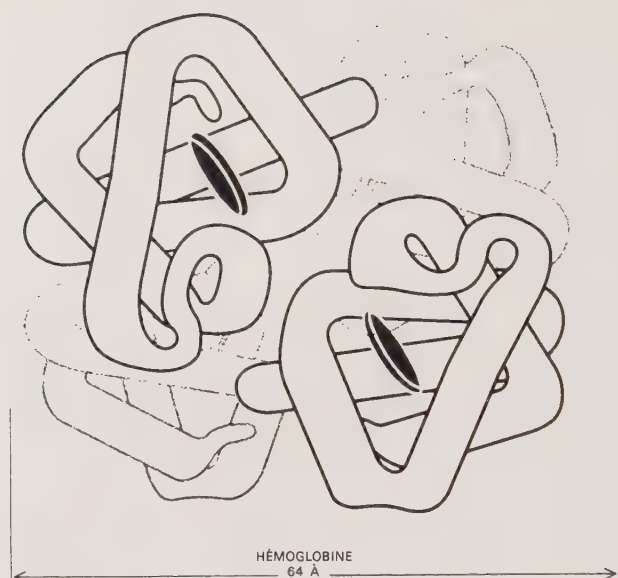


Figure III-1 : Structure cristallographique schématique de l'hémoglobine de masse moléculaire $M = 64500$ d'après DICKERSON et GEIS (11).

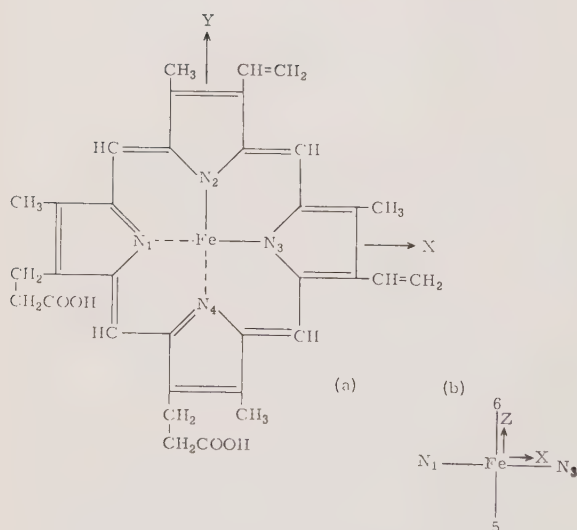


Figure III-2 : Le noyau porphyrinique de l'hémoglobine avec son système de ligandes (a) dans le plan (XY) de l'hème ; (b) dans un plan (XZ) perpendiculaire au premier.

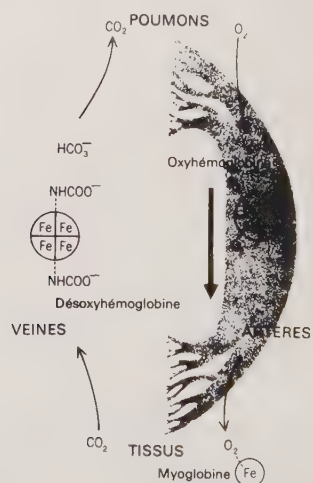


Figure III-3 : Rôle physiologique de l'hémoglobine.

L'hémoglobine, grâce à la sixième position restée libre, peut fixer l'oxygène moléculaire dans le processus physiologique de la respiration dont le principe est donné sur la figure III-3.

Il faut souligner que la combinaison de la globine et du noyau hème confère à ce dernier des propriétés remarquables. En effet :

- sans la globine le noyau hème est incapable de fixer seul l'oxygène ;

- elles protègent le fer ferreux contre l'oxydation en méthémoglobine dont le fer est à l'état ferrique et ne fixe pas l'oxygène ;

- la fixation de l'oxygène se fait de manière renversible. Cependant, les molécules d'oxygène ne se fixant pas d'une manière indépendante aux quatre hèmes, une liaison avec l'un d'eux reste affectée par l'état des trois autres. La première molécule d'oxygène s'attache très lentement ; la seconde et la troisième plus facilement ; quant à la quatrième, elle s'attache plusieurs centaines de fois plus rapidement que la première {¹}.

Grâce à des analyses fines aux rayons X, le fonctionnement de l'hémoglobine et les effets de coopérativité de fixation de l'oxygène ont pu être connus. Une interprétation du mécanisme global a été publié par PERUTZ et ses collaborateurs {⁵}.

Il faut noter que, durant le processus de fixation d'oxygène, en plus du déplacement de l'atome de fer du noyau hème et des variations des distances respectives hème-hème, {⁶} des changements de propriétés magnétiques associées à l'atome de fer ont été aussi mis en évidence : PAULING et CORRYELL {⁷} ont montré dès 1936 que, si la désoxyhémoglobine présente un comportement paramagnétique correspondant à 4 électrons célibataires ($S=2$), la forme oxy était diamagnétique ($S=0$).

De nombreux travaux ont été entrepris depuis pour analyser et mieux comprendre le champ de ligandes très particulier formé, au niveau de l'atome de Fe, par l'association du noyau hème et de la chaîne polypeptidique.

C'est ce que nous allons voir dans le prochain paragraphe.

II - PROPRIETES PHYSIQUES DE L'HEMINE ET L'HEMOGLOBINE

1 - GENERALITES

L'hémoglobine, dont la fonction naturelle est de transporter l'oxygène moléculaire, comme nous venons de le voir, peut être oxydée en ferrihémoglobine dans laquelle l'atome de Fer possède la valence III. Ces deux formes de l'hémoglobine peuvent fixer en position 6 du noyau hème différents ligandes : nous avons rassemblé l'ensemble de ces études dans le tableau

III-1 en y adjoignant celles relatives à l'hémine (voir formule chimique figure III-2).

Ce tableau que nous allons analyser dans le détail par la suite suscite plusieurs remarques.

a - D'une part les propriétés magnétiques associées à l'atome de fer sont étroitement liées à la nature de ce sixième ligande. Ainsi la ferri- comme la ferrohémoglobine peuvent se présenter sous deux états de spin : soit des composés à spin fort (ou "*high spin*") avec $S=5/2$ et $S=2$ pour la ferri- et ferrohémoglobine respectivement, soit des composés à spin faible (ou "*low spin*") avec $S=1/2$ et $S=0$ pour la ferri- et ferrohémoglobine respectivement.

b - Des études sur l'hémoglobine dans laquelle le fer a la valence II sont d'un grand intérêt pour mieux comprendre la fonction biologique de ce composé. Cependant, un grand nombre d'informations utiles a été obtenu à partir de mesures sur les composés contenant du Fe (III). Un exemple des plus remarquables a été la détermination de l'orientation des plans porphyriniques dans l'hémoglobine par résonance paramagnétique électronique à l'aide d'un composé de Fe (III) à l'état "*high spin*" $\{^2\}^3$. De telles études de R.P.E. sont restreintes aux complexes de Fe (III) puisque les dérivés de Fe (II) possèdent soit un état de spin faible ($S=0$) non paramagnétique, soit un état de spin fort ($S=2$) sur lequel aucun signal de R.P.E. n'a pu être observé.

Nous avons porté également des résultats concernant l'hémine qui ne possède pas de ligande en position 5 à la place de l'atome d'azote du groupement histidine de l'hémoglobine. Étudié comme composé modèle du noyau hème, il a été très utile dans la connaissance du **champ** de ligandes de l'hémoglobine, à cause des très grandes similitudes entre ses propriétés magnétiques et celles de la ferrihémoglobine à l'état de spin fort ($S=5/2$).

Nous allons aborder maintenant l'action générale du champ cristallin sur les propriétés électroniques du fer : ce développement concernera autant l'hémine que la ferri- et ferrohémoglobine.

2 - LE CHAMP CRISTALLIN $\{^2\}^4$

Un champ cristallin constitué d'ions diamagnétiques crée autour de l'ion paramagnétique un potentiel électrostatique ("*potentiel cristallin*"). Les électrons magnétiques localisés sur l'ion central subissent une "*décomposition par effet STARK*" de leurs niveaux orbitaux. La levée de dégénérescence orbitale va dépendre de la symétrie du champ cristallin et sera

d'autant plus forte que le complexe aura une symétrie plus basse.

La dégénérescence de spin ne peut pas être levée par le champ cristallin, mais le sera en partie par le couplage spin-orbite.

KRAMERS a établi un théorème important concernant la dégénérescence résiduelle : dans un système contenant un nombre impair d'électrons, une dégénérescence au moins double doit subsister en l'absence de champ magnétique extérieur.

Les paires d'états (ou doublets de KRAMERS) ne peuvent pas être décomposées par un opérateur qui, en mécanique quantique, est pair vis à vis du renversement du temps comme, par exemple, le potentiel électrostatique ou le couplage spin-orbite. Par contre, une perturbation magnétique (dont l'opérateur est impair vis à vis du temps) lèvera la dégénérescence résiduelle d'ordre deux.

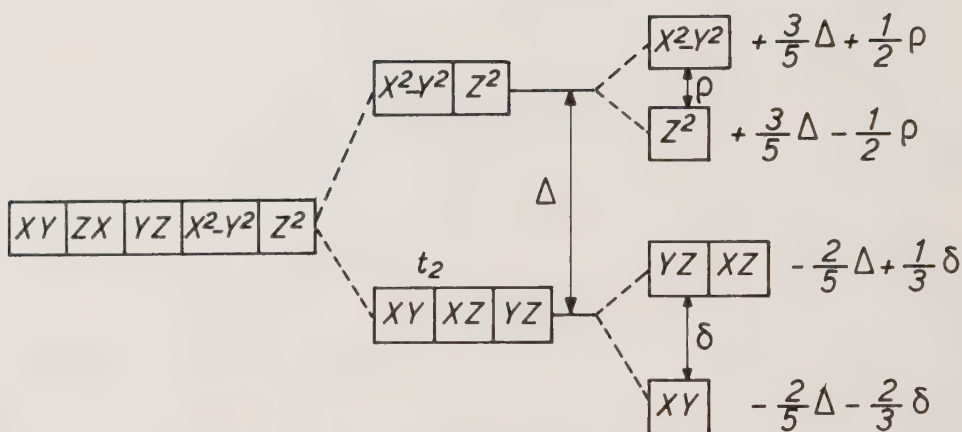
L'étude de l'action conjuguée du champ cristallin et du couplage spin-orbite sur un ion paramagnétique va dépendre de l'importance relative des différentes interactions. Ainsi, pour des électrons 3d et dans le cas de champs cristallins associés au noyau porphyrinique et à la globine, le champ cristallin octaédrique constitue la principale interaction ; elle est de l'ordre de grandeur du couplage de RUSSEL-SANDERS (couplage LS). Les parties résiduelles de l'interaction cristalline qui représentent des écarts à la symétrie octaédrique sont beaucoup plus faibles et leurs effets sont considérés en même temps que l'interaction spin-orbite.

L'étude des propriétés magnétiques de l'hémine et de l'hémoglobine (Ferri et Ferro) va se limiter à deux cas $\{^{25}\}$:

- ① - Couplage LS > champ octaédrique > champ symétrie plus basse $\sim$ couplage S.O.
- ② - Champ octaédrique > couplage LS > champ symétrie plus basse $\sim$ couplage S.O.

α - Structure électronique de l'ion libre

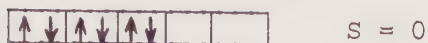
L'atome de fer neutre possède 26 électrons dont 18 dans les couches internes et 8 avec la configuration orbitale $(3d)^6 (4s)^2$. Le fer à l'état bivalent (Fe^{2+} , ferreux) a la configuration $(3d)^6$ et, à l'état trivalent (Fe^{3+} , ferrique), la configuration $(3d)^5$. Compte tenu du principe d'exclusion de PAULI, les arrangements électroniques suivants sont possibles dans les orbitales 3d du fer :



ION LIBRE + CHAMP OCTAEDRIQUE + CHAMP TETRAGONAL

Figure III-4 : Etats d'énergie des électrons 3d sous l'influence d'un champ cristallin à symétrie octaédrique ou tétragonal.

FERREUX (Fe^{2+}) , $(3d)^6$



FERRIQUE Fe^{3+} , $(3d)^5$



La règle de HUND favorise les états de spin fort (ou composé "*high spin*"), soit $S = 2$ pour le fer II et $S = 5/2$ pour le fer III.

Des composés à spin faible ($S = 1/2$ et $S = 0$) existent quand le potentiel cristallin est assez fort pour soustraire l'assemblée d'électrons au couplage de RUSSEL-SANDERS. C'est ce que nous allons voir dans le paragraphe suivant.

b - Champ à symétrie octaédrique

Un champ cristallin de symétrie octaédrique va perturber les orbitales 3d de l'ion libre et les séparer en deux niveaux, l'un trois fois dégénéré et l'autre deux fois, comme le montre la figure III-4.

L'énergie de séparation de ces deux niveaux est désignée par Δ ; elle est caractéristique de la force du champ de ligandes.

En théorie des groupes, les trois orbitales inférieures s'appellent des orbitales t_2 , les deux orbitales supérieures des orbitales e. Puisque les orbitales t_2 sont énergétiquement les plus basses, leur occupation est favorisée, mais doit tenir compte de deux effets : d'une part, les électrons de la même orbitale spatiale ont une répulsion électrostatique plus grande que les électrons dans des orbitales séparées, mais d'autre part, l'énergie d'échange favorise les états de spin élevé. Ces deux effets pris ensemble sont souvent appelés : énergie de couplage de spin $\{^{25}\}$. La distribution des électrons dans les orbitales t_2 et e va donc dépendre de la compétition entre l'énergie du champ cristallin Δ et cette énergie de couplage de spin.

T A B L E A U III-1

COMPOSE	ETAT DE VALENCE DU FER	LIGANDE n° 6	S	MAGNETON DE BOHR EFFECTIF	RPE (77 K)	PARAMETRE CHAMP CRISTALLIN 2D (cm ⁻¹)	REFERENCES
FERRI- HEMOGLOBINE	3 ⁺	OH ⁻	5/2 à 273 K ----- 1/2 à 77 K	4,3 2,07	$g_x = 1,83$ $g_y = 2,17$ $g_z = 2,56$		7, 8, 9
		H ₂ O	5/2 à 273 K ----- Mélange de S=5/2 et S=1/2 à 77 K	5,9 ≈ 3,54	$5/2 \rightarrow \begin{cases} g_x = 2 \\ g_y = 6 \end{cases}$ $1/2 \rightarrow \begin{cases} g_{xx} = 1,70 \\ g_{yy} = 2,20 \\ g_{zz} = 2,80 \end{cases}$	≈ 21	8,10,11,16
		F ⁻	5/2	5,9 (77K)	$g_H = 2$ $g_I = 6$	≈ 12,6	8,11,12,17
		N ₃ ⁻	1/2 à 77 K	2,4-2,8	$g_{xx} = 1,72$ $g_{yy} = 2,22$ $g_{zz} = 2,80$		8, 13
		CN ⁻	1/2	2,23	$g = 1,7-2,8$		8, 12
FERRO- HEMOGLOBINE	2 ⁺	O ₂	0	0	Impossible		7
		CO	0	0	Impossible		7
		H ₂ O	2	5,2-5,5	Non observé	10,6	7, 14, 15
HEMINE	3 ⁺	Cl ⁻	5/2	5,9	$g_H = 2$ $g_I = 6$	13,9	18,19,20,21,22

Deux cas limites peuvent être distingués :

- Couplage LS > champ octaédrique :

Si Δ est plus petit que l'énergie de couplage de spin, les électrons vont se distribuer d'eux-mêmes en suivant la règle de HUND de façon à obtenir un spin maximum. Le composé est dit à champ de ligandes faible.

- Champ octaédrique > couplage LS :

Si Δ est plus grand que l'énergie de couplage de spin, le remplissage des orbitales électroniques du fer ne va pas obéir à la règle de HUND ; les électrons vont occuper uniquement les orbitales t_2 les plus basses. On dit que le complexe est à champ de ligandes fort.

Pour une grande part, la valeur de Δ qui dépend fortement de la nature du sixième ligande détermine les propriétés magnétiques du complexe. Ainsi, dans le cas de la ferrohémoglobine, un champ de ligandes fort entraînera l'existence d'un composé diamagnétique $S = 0$ (oxyhémoglobine) et un champ de ligandes faible donnera un complexe paramagnétique $S = 2$ (hémoglobine réduite ou désoxyhémoglobine).

c - Champ de symétrie inférieure - Couplage spin orbite

Il est rare qu'un champ cristallin possède exactement la symétrie octaédrique : des écarts à cette symétrie vont introduire une levée de dégénérescence supplémentaire des niveaux orbitaux comme le montre la figure III-4 pour un champ tétragonal. De plus, le couplage spin-orbite dans l'atome de fer n'est pas négligeable et pourra contribuer à diminuer le degré de dégénérescence tout en respectant le théorème de KRAMERS.

Sans entrer dans le détail des calculs qui, tenant compte du couplage spin-orbite et des écarts à la symétrie octaédrique, permettent d'expliquer les propriétés magnétiques de l'hémoglobine et de l'hémine, nous allons exposer cas par cas les résultats concernant la structure électronique.

- Composés à spin faible :

Ce paragraphe concerne l'oxyhémoglobine $[\text{Hb}(\text{Fe}^{2+})\text{O}_2]$ et la cyanoferrihémoglobine $[\text{Hb}(\text{Fe}^{3+})\text{CN}^-]$. Le premier nommé a un spin nul ($S=0$) et ne présente donc pas de paramagnétisme.

Dans les composés à spin faible de la ferrihémoglobine ($S=1/2$) les résultats de résonance paramagnétique électronique (voir tableau III-1) ont montré que la symétrie du

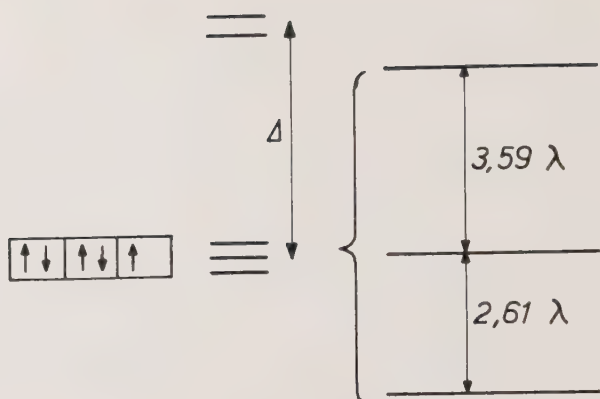


Figure III-5 : Doublets de KRAMERS pour le composé à spin faible de la ferrihémoglobine ($\lambda \sim 435 \text{ cm}^{-1}$ est le paramètre de couplage spin-orbite).

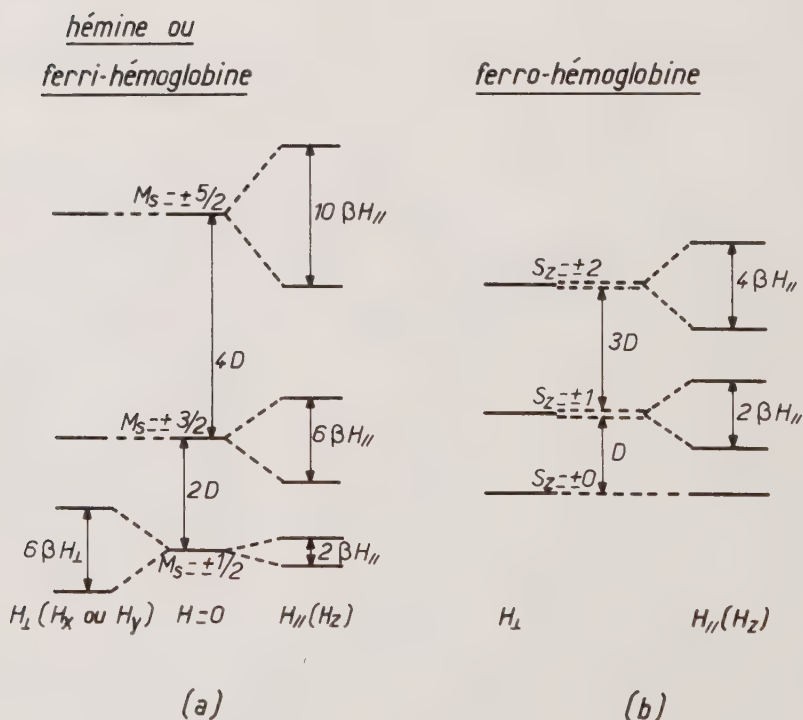


Figure III-6 : Structure fine des niveaux électroniques dans la configuration spin fort :

a) de l'hémine et la ferrihémoglobine

b) de la ferrohémoglobine.

Influence d'un champ magnétique parallèle ($H_{//}$) et perpendiculaire ($H_{\perp}$) à l'axe de symétrie du plan porphyrinique.

champ cristallin est plus basse que la symétrie octaédrique et même tétragonale, et possède une certaine composante rhomboédrique. De ce fait, la dégénérescence orbitale se trouve complètement levée et le terme fondamental qui était un triplet orbital et un doublet de spin sous l'influence du champ cristallin octaédrique, est décomposé en trois doublets de KRAMERS en tenant compte d'un couplage spin-orbite du second ordre $\{^{26},^{27}\}$, comme le montre la figure III-5. La distance entre le niveau fondamental et le premier état excité est de l'ordre de 1000 cm^{-1} , énergie beaucoup plus importante que l'agitation thermique à la température ordinaire. Au-dessous de la température ordinaire, on peut considérer que les niveaux excités ne seront pas peuplés et que le comportement magnétique sera celui d'un spin $1/2$.

- Composés à spin fort :

Dans cette classe de composés se trouvent l'hémine et la fluoroferrihémoglobine $[\text{Hb}(\text{Fe}^{3+})\text{F}^-]$ correspondant à l'état de spin $S=5/2$ et la désoxyhémoglobine $[\text{Hb}(\text{Fe}^{2+})\text{H}_2\text{O}]$ de spin $S=2$.

La structure électronique de ces composés, à la suite de l'interaction spin-orbite et des écarts à la symétrie octaédrique, peut être décrite par un hamiltonien effectif proposé par ABRAGAM et PRYCE $\{^{28}\}$:

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = D(S_z^2 - S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad [\text{III-1}]$$

dans lequel S_x , S_y et S_z sont les composantes du spin S , D est le paramètre qui rend compte du champ cristallin de symétrie octaédrique (ou axiale) et E du champ rhomboédrique.

Pour l'hémine et la fluoroferrihémoglobine, le terme E est très faible et la symétrie est proche d'une symétrie axiale. Le terme E de distorsion rhomboédrique, dans le cas de la désoxyhémoglobine est également faible devant celui de décomposition tétragonale mais n'est pas négligeable, comme nous le verrons dans l'exposé des résultats expérimentaux.

Nous avons représenté sur la figure III-6 les structures fines issues de l'hamiltonien précédent en négligeant le terme de décomposition rhomboédrique ($D \gg E$) dans les cas $S=5/2$ et $S=2$.

d - Action d'un champ magnétique

Un champ magnétique extérieur lève la dégénérescence de spin. L'hamiltonien ZEEMAN décrivant cette interaction s'écrit :

$$\mathcal{H}_Z = \beta (\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}) \quad [\text{III-2}]$$

où β est le magnéton de BOHR, H le champ magnétique, g le tenseur de décomposition spectrale d'ordre 2 et S le spin.

Un choix convenable des axes x , y et z permet de se ramener au cas où le "tenseur g " est diagonal et l'hamiltonien ZEEMAN s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_Z = \beta \{g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z\} \quad [\text{III-3}]$$

Dans le cas d'une symétrie axiale, $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ et $g_{zz} = g_{\parallel}$, si l'on désigne par z l'axe de symétrie du système.

Nous avons représenté la décomposition, due à l'effet ZEEMAN, des doublets de KRAMERS sur la figure III-6 pour les spins $S=2$ et $S=5/2$ avec deux directions du champ magnétique : la direction parallèle à l'axe z et la direction perpendiculaire à cet axe. Cette représentation a lieu dans l'approximation des champs faibles, c'est-à-dire que l'énergie ZEEMAN est plus petite que la séparation des niveaux engendrée par le champ cristallin.

Si le champ magnétique est orienté dans une direction quelconque faisant un angle θ avec l'axe z , la valeur de g est donnée par la relation $\{^{24}\}$:

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad [\text{III-4}]$$

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour obtenir des informations sur la grandeur et la symétrie du champ de ligandes et sur la structure électronique du fer dans l'hémine et les hémoglobines. Ainsi les valeurs des paramètres D et E ont été déterminées par des mesures spectroscopiques telles que la spectroscopie infrarouge et l'effet MOSSBAUER et des mesures magnétiques (voir tableau III-1). Un certain désaccord entre les différents résultats est constaté ; il semble lié, en particulier, à la préparation et à la nature des échantillons : cristal en solution ou poudre polycristalline

1 - PARAMAGNETISME STATIQUE

a - Rappel théorique

Un sel paramagnétique ($S \neq 0$), en l'absence de couplage spin-spin ou de structure fine, obéit à la loi de CURIE :

$$\chi = \frac{N\mu_{\text{eff}}^2}{3 kT} = \frac{C}{T} \quad [\text{III-5}]$$

où χ est la susceptibilité paramagnétique
 N le nombre d'Avogadro
 k la constante de BOLTZMANN
 T la température
 et μ_{eff} le moment effectif tel que :

$$\mu_{\text{eff}} = 2\beta \sqrt{S(S+1)} \quad [\text{III-6}]$$

où β est le magnéton de BOHR
 et S le spin total.

On peut définir un nombre de magnéton de BOHR effectif

$$n_{\text{eff}} = 2 \sqrt{S(S+1)} \quad [\text{III-7}]$$

et l'équation de la susceptibilité devient :

$$\chi = \frac{N\beta^2 n_{\text{eff}}^2}{3 kT} \quad [\text{III-8}]$$

b - Composés spin faible : $\text{Hb}(\text{Fe}^3)\text{CN}$ et $\text{Hb}(\text{Fe}^{2+})\text{O}_2$

Le paramagnétisme de la cyano-ferrihémoglobine suit parfaitement la loi de CURIE ^{8} entre la température de l'azote liquide et la température ordinaire. La valeur du nombre de magnétons efficaces ($n_{\text{eff}}^2=5$) associée à cette variation thermique de χ est proche de celle d'un spin libre $S=1/2$ ($n_{\text{eff}}^2=3$) mais montre l'existence d'une contribution orbitale introduite par le couplage spin-orbite. Précisons que les mesures ont été faites sur des solutions de ferrihémoglobine en présence d'un excès d'ions CN^- , et que pour des complexes autres que CN^- , tels que N_3^- , OH^- , OCN^- , les valeurs de n_{eff}^2 voisines de 5 aux plus basses températures (77 K) augmentent avec la température ^{8}. Cette transition d'un état de spin faible à un état de spin plus élevé n'est pas élucidée : elle peut correspondre ^{9} à un changement de structure de la phase cubique (métastable) à la phase hexagonale (stable) vers 200 K. Il faut noter cependant que dans d'autres composés porphyriniques, des transitions de phase réversibles entre structures à spin faible et à spin fort existent lorsqu'on fait varier la température ou la pression.

L'atome de fer dans l'oxyferrohéoglobine ($\text{Hb}(\text{Fe}^{2+})\text{O}_2$) possède un spin nul et ne présente pas de paramagnétisme. Par contre il est connu que l'état fondamental de la molécule d'oxygène est un état triplet. L'absence de comportement magnétique

dans l'oxyhémoglobine peut s'expliquer si l'on considère, comme l'a suggéré GRIFFITH ^{29}, que la molécule d'oxygène est parallèle au plan de l'hème. Une telle orientation, favorisée énergétiquement, réduit la symétrie autour de l'axe O-O et l'état fondamental n'est plus nécessairement l'état triplet. Il n'y a pas, à l'heure actuelle, de vérification expérimentale de cette hypothèse.

c - Composés spin fort

Dans cette classe de composés, la présence d'un terme de structure fine va introduire des écarts à la loi de CURIE (voir figure III-6). Aux hautes températures ($kT \gg D$) l'agitation thermique est suffisamment forte pour que tous les niveaux soient peuplés et la susceptibilité suivra une loi de CURIE. A plus basse température, le peuplement des niveaux dépend de la température et la susceptibilité paramagnétique doit être calculée d'une manière plus générale ^{30}.

Dans l'approximation des champs magnétiques faibles, lorsque l'énergie ZEEMAN est plus faible que l'énergie de couplage spin-orbite ($g\beta H \ll E_{S-O}$) il est possible d'établir des expressions analytiques de μ_{eff} en fonction des paramètres D et E du champ cristallin.

Ainsi, en tenant compte d'un développement de l'effet ZEEMAN au second ordre en H, KOTANI ^{31} et GRIFFITH ^{32} expriment μ_{eff} d'une poudre cristalline en fonction de $x = D/kT$ (avec $E=0$).

$$\mu_{eff}^2 = \frac{19+16x^{-1}+e^{-2x}(19-11x^{-1})+e^{-6x}(25-5x^{-1})}{1+e^{-2x}+e^{-6x}} \quad [III-9]$$

Cette équation rend compte des résultats expérimentaux à basse température de l'hémine ^{18,19} en choisissant une valeur de $2D = 23,6 \text{ cm}^{-1}$. L'accord, cependant, entre la théorie et l'expérience n'est pas entièrement satisfaisant.

Deux types de modèles ont été proposés :

- dans le cadre d'un champ cristallin toujours à symétrie axiale mais avec une énergie magnétique quelconque par rapport à l'énergie thermique et à l'énergie de couplage spin-orbite : il y a alors un mélange des niveaux de KRAMERS électroniques ^{33,34} ;
- en tenant compte de la perturbation au deuxième ordre du champ cristallin liée au champ tétragonal quelle que soit la valeur du champ magnétique ^{35}.

Ces modèles permettent un meilleur paramétrage des résultats expérimentaux, en particulier dans le cas des porphyrines $\{^{34},^{35}\}$ grâce à l'introduction de paramètres supplémentaires.

Au sujet de la fluoroferrihémoglobine qui, en solution à la température ordinaire, est dans un état de spin fort ($S=5/2$), aucune variation thermique complète de χ_p n'a été publiée. Seuls ITZUKA et KOTANI $\{^8\}$ donnent une valeur $n_{\text{eff}}^2 = 35$ à la température de l'azote liquide pour une solution de fluorure ferrihémoglobine en présence d'un excès d'ions F^- . (Ils émettent cependant une réserve, car il reste à la température ordinaire une légère partie insoluble.)

Le comportement de l'acide ferrihémoglobine $[Hb(Fe^{3+})H_2O]$ en solution (pH=5,9) est caractéristique d'un état de spin $S=5/2$ ($n_{\text{eff}}^2 = 35$) au-dessus de la température ordinaire.

A basse température, il existe une transition de cet état de spin fort à un état de spin faible. Cette transition est complètement achevée à 78 K ($n_{\text{eff}}^2 = 12,5$) si la diminution de température est assez lente $\{^8\}$; le comportement magnétique jusqu'à la température de l'hélium liquide montre la présence d'un mélange d'états de spin $\{^{10}\}$.

En ce qui concerne la ferrohémoglobine $[Hb(Fe^{2+})H_2O]$ ($S=2$), la mesure du magnétisme entre 77 K et 2 K $\{^{14}\}$ sur une solution de désoxyhémoglobine et sur une poudre polycristalline, montre un comportement magnétique caractéristique d'un spin $S=2$ et un écart à la loi de CURIE dû à l'existence d'une structure électronique. Les mesures de l'anisotropie paramagnétique $\{^{15}\}$ sur un cristal de désoxyhémoglobine dans le même domaine de température montrent, de plus, l'existence d'un faible écart à la symétrie axiale. Les résultats expérimentaux concordent avec les calculs théoriques basés sur l'hamiltonien de spin précédemment décrit en utilisant les valeurs de $D = 5,3 \text{ cm}^{-1}$ et $E = 0,9 \text{ cm}^{-1}$.

2 - RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Lors de l'étude de la structure électronique des hémoprotéines, les résultats de résonance paramagnétique électronique complètent bien les résultats de magnétisme statique car, s'ils ne permettent pas d'obtenir facilement des valeurs quantitatives des paramètres D et E (celles-ci étant plus grandes que les énergies microondes utilisées), ils fournissent des renseignements utiles sur la symétrie du champ de ligandes.

a - Composés à spin faible

L'oxyhémoglobine ne présente pas de signal R.P.E. en raison de sa nature diamagnétique.

Dans le cas de la ferrihémoglobine, les résultats sont assez complexes et dépendent du mode de préparation de l'échantillon. D'une façon générale, le facteur g est fortement anisotrope (voir tableau III-1) indiquant qu'une décomposition rhomboédrique s'ajoute au champ tétragonal du noyau porphyrinique. Ceci se traduit par une valeur non nulle du paramètre E dans l'hamiltonien de spin précédent.

D'autre part, deux types de spectres R.P.E. sont observables :

o Le premier type appelé "*acidic ferric low spin*" par NAKANO et coll. $\{^{10}\}$ correspond aux trois valeurs suivantes du facteur g :

$$g_{xx} = 1,70 \quad , \quad g_{yy} = 2,20 \quad \text{et} \quad g_{zz} = 2,80$$

Il apparaît, par exemple, dans l'étude à la température de l'hydrogène liquide d'un cristal du dérivé N_3^- (GIBSON et coll. $\{^{12}\}$). Ces mêmes auteurs indiquent que le spectre d'un cristal du composé cyano ferrihémoglobine est différent mais que la variation angulaire de g est cependant très similaire de celle observée sur le dérivé N_3^- .

o Un deuxième type, appelé "*alkaline ferric low spin*" se retrouve dans le spectre de l'hydroxide de ferrihémoglobine et a les valeurs :

$$g_{xx} = 1,83 \quad , \quad g_{yy} = 2,17 \quad \text{et} \quad g_{zz} = 2,56$$

Un cas intermédiaire se produit pour des solutions de ferrihémoglobine examinées en fonction du pH. Dans des pH faiblement acides, le spectre R.P.E. montre la coexistence d'une spectre spin fort et d'un spectre du type "*acidic ferric low spin*". Quand le pH est élevé ce signal disparaît graduellement et celui du type "*alkaline ferric low spin*" apparaît.

Un résultat analogue a été observé pour des cristaux de ferrihémoglobine obtenus à partir de solutions de différents pH $\{^{12}\}$. Il est à rapprocher du problème des transitions spin fort - spin faible déjà signalées.

b - Composés à spin fort

L'hémine, la fluoro ferrihémoglobine et la méthémoglobine $[Hb(Fe^{3+})H_2O]$ ont un signal R.P.E. anisotrope traduisant

une symétrie principalement tétragonale. Dans le cas où le champ magnétique est parallèle à l'axe de symétrie Oz, on observe $g_{\parallel} = 2$; dans le plan porphyrinique (HlOz) $g_{\perp} = 6$ ^{12,20}. Rappelons que dans la méthémoglobine, se superpose un signal dû à la configuration spin faible difficilement observable à 77 K, mais détectable aux températures voisines de l'hydrogène liquide.

Des études plus fines ^{17,36} sur des cristaux de fluoro et méthémoglobine indiquent cependant qu'un terme rhomboédrique très faible est présent : une variation angulaire du facteur g dans le plan porphyrinique, de l'ordre de 0,1, a été relevée.

Le composé à spin fort de la ferrohémoglobine (S=2) ne présente pas de spectre R.P.E. : en première approximation, comme le montre le schéma énergétique de la figure III-6, les règles de sélection ($\Delta M_S = \pm 1$) interdisent les transitions à l'intérieur des doublets excités. Un champ magnétique assez fort devrait, éventuellement, rapprocher les niveaux $M_S=0$ et le niveau $M_S=-1$ et une micro-onde induirait alors une transition. Dans la bande X, par exemple, une transition serait possible si le champ magnétique appliqué était de l'ordre de 100 kGauss.

3 - MESURES PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Une détermination directe de la structure fine peut être obtenue à l'aide de la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge lointain. Il faut utiliser un domaine de longueurs d'ondes submillimétriques car les séparations dues au champ cristallin sont de l'ordre de l'énergie de telles ondes. Partant de cette idée, BRACKETT et coll. ^{11} et UENOYAMA ^{21} ont mesuré les paramètres de champs cristallins de plusieurs noyaux porphyriniques et d'hémoprotéines. Les expériences ont été faites à différentes températures (4 K et 19 K) et en présence d'un champ magnétique variable entre 0 et 52 kGauss.

Les résultats, pour l'hémine, entre ces deux groupes, coïncident très bien puisqu'ils placent les valeurs de 2D respectivement à 13,9 et 13,8 cm^{-1} .

Dans le cas de la ferrihémoglobine, la valeur expérimentale pour le dérivé fluoro est : $2D = 12,6 \text{ cm}^{-1}$ et pour le dérivé aquo : $2D \approx 21 \text{ cm}^{-1}$.

L'analyse de ces résultats amène différentes remarques:

- *l'agrément entre les résultats expérimentaux et les calculs théoriques déduits de l'hamiltonien de spin est moins bon dans le cas de l'hémine que dans celui des*

hémoprotéines. RICHARDS et coll. $\{^{22}\}$ émettent l'hypothèse que cela est probablement dû à la forme trop simplifiée de l'hamiltonien de spin (eq. 1) et que l'introduction de terme de quatrième ordre dans le développement du champ cristallin doit être considérée ;

- la comparaison entre les dérivés fluorés de l'hémoglobine, la myoglobine et une porphyrine (protoporphyrine diméthyle ester) très proches de l'hémine, indiquent que l'influence de la globine sur le champ de ligandes est relativement faible $\{^{11}\}$.

4 - EFFET MOSSBAUER

La spectroscopie MOSSBAUER permet de mettre en évidence la résonance des noyaux ^{57}Fe stimulés par des rayons γ . Cette résonance est perturbée par l'environnement électronique; c'est donc une méthode d'investigation de la structure électronique de ces composés. Plusieurs études ont été réalisées sur les hémoglobines $\{^{25,37,38}\}$. Les renseignements apportés sont équivalents à ceux obtenus par magnétisme statique et dynamique. Aussi, nous ne nous étendrons pas sur cette méthode spectroscopique.

IV - CONCLUSION

La structure électronique des porphyrines et hémoglobines est globalement connue. Cependant, il existe des divergences au niveau des déterminations des paramètres de champ cristallin suivant la propriété physique étudiée.

Paradoxalement, l'hémine, le noyau porphyrinique isolé des hémoglobines, n'est pas mieux connu. En particulier, son comportement magnétique à champ élevé n'est pas complètement élucidé. Une étude expérimentale approfondie aux très basses températures est apparue nécessaire avant d'examiner le cas des hémoglobines. Parmi celles-ci, la ferrohémoglobine à spin élevé est la moins bien connue en dépit de son rôle important dans l'activité biologique.

B - ETUDE DE L'HEMINE

Nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus sur l'hémine et les ferrihémoglobines. Outre les mesures de chaleur spécifique en fonction de la température et du champ magnétique, nous donnerons, dans le cas de l'hémine, une étude originale du magnétisme. Pour les ferrihémoglobines les conditions de préparation sont essentielles ; nous avons utilisé les résultats de R.P.E. et de magnétisme statique, analysés dans le chapitre précédent, pour caractériser les échantillons étudiés.

I - ETUDE EXPERIMENTALE

1 - PREPARATION CHIMIQUE

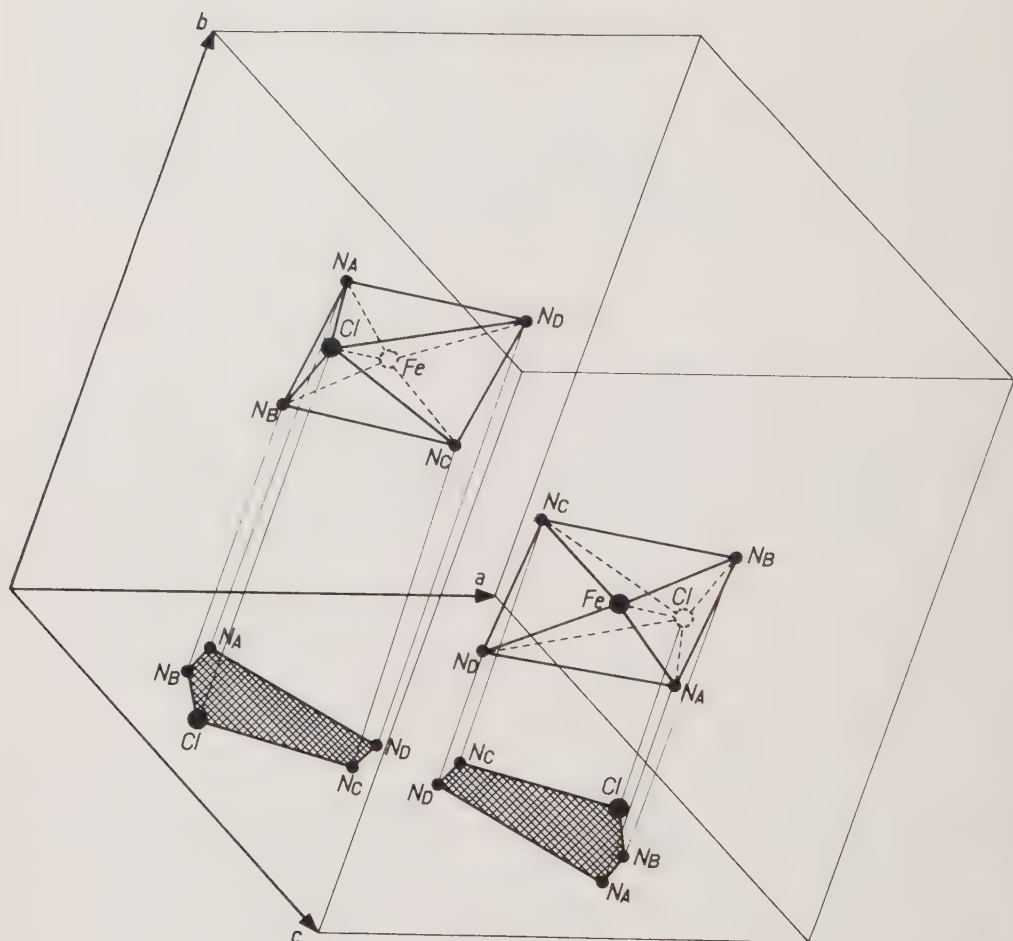
L'hémine appartient à la famille des porphyrines. Les différentes porphyrines se distinguent par l'ordonnance des groupements terminaux du squelette. Ce sont souvent des CH_3 méthyl, des vinyles ou des groupements alcoyles (voir figure III-2).

Dans l'hémine ou chlorure ferrique de protoporphyrine, représentée sur la figure III-2, un atome de fer est lié aux quatre atomes des groupements pyroles et possède la valence III, un ion Cl^- occupant la cinquième position apicale pour former approximativement une géométrie pyramidale à base carrée.

De formule brute $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{FeCl}$ ($M = 652$), l'hémine cristallise dans le système triclinique avec deux molécules par maille $\{^3\}$. Comme le montre la figure III-7, la distance entre les deux ions Fe^{3+} dans la maille est de 6,67 Å et celle des ions Cl^- avec leur plus proche voisin est de 6,24 Å.

L'hémine est un produit rouge foncé polycristallin distribué dans le commerce et connu sous le nom de "*cristaux de TEICHMAN*". Compte tenu d'un effet de vieillissement que nous avons observé sur un lot commercial conservé pendant un an au congélateur, nous avons préféré utiliser un produit recristallisé en suivant la méthode de LABBE et NISHIDA $\{^4\}$: l'hémine est précipitée dans une solution pyridinique à l'aide de chloroforme ; le filtrat est recristallisé avec une solution d'acide acétique contenant une très faible quantité de chlorure de strontium.

La pureté de ce produit a été contrôlée par résonance paramagnétique électronique et par la mesure statique (balance de FARADAY) de la susceptibilité magnétique entre 2,2 K et 300 K (figure III-8). Nous avons ainsi vérifié que le spectre



$Fe-Fe = 6,665 \text{ \AA}$ dans la maille.

Figure III-7 : Structure cristallographique de l'hémine : positions de deux molécules de la porphyrine α -chlorohémine dans la maille triclinique avec leur projection dans un plan (ac).

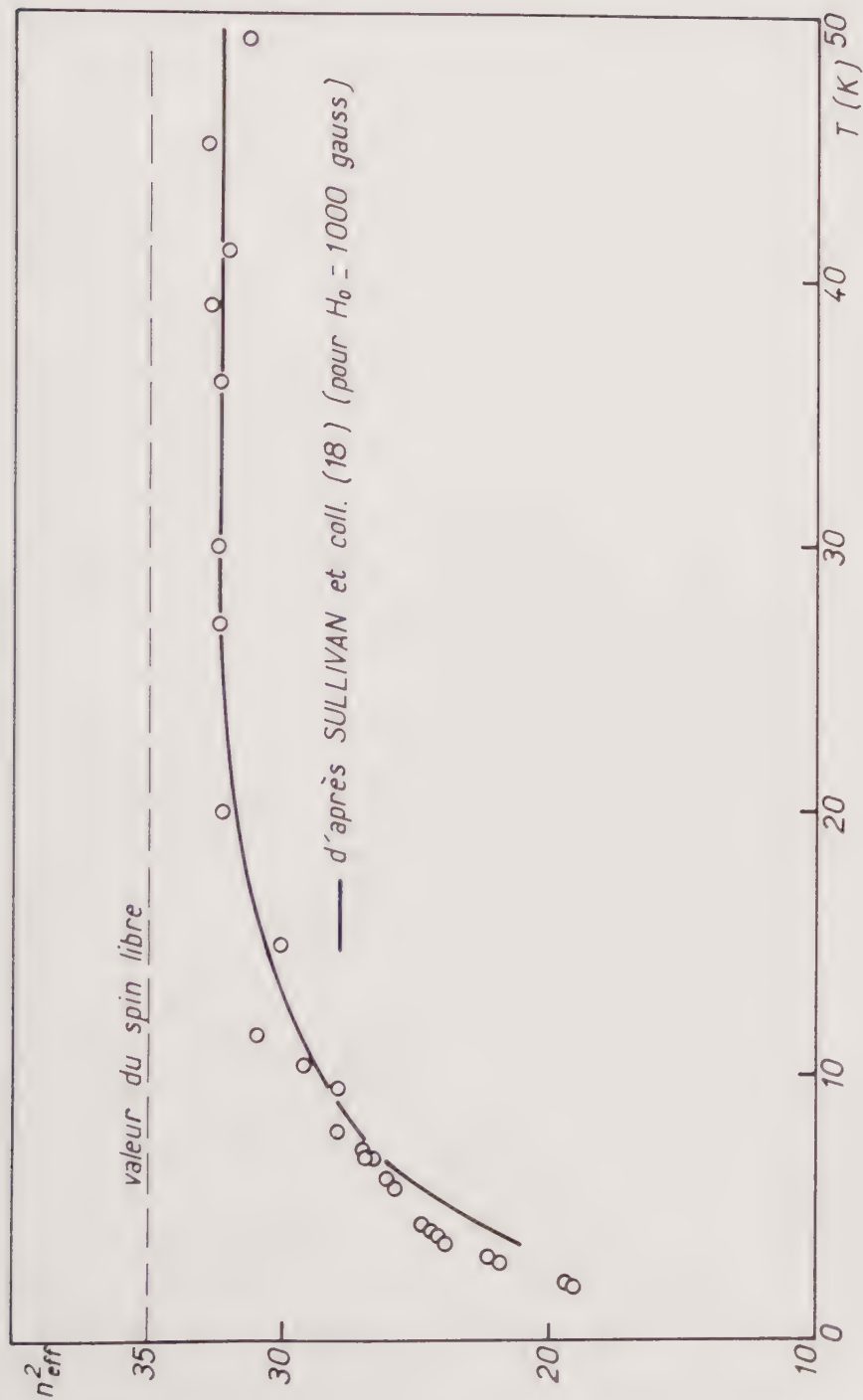


Figure III-8 : Variation thermique du paramagnétisme de l'histidine exprimé en fonction de la température T (K) pour $H_0 = 1000$ gauss.

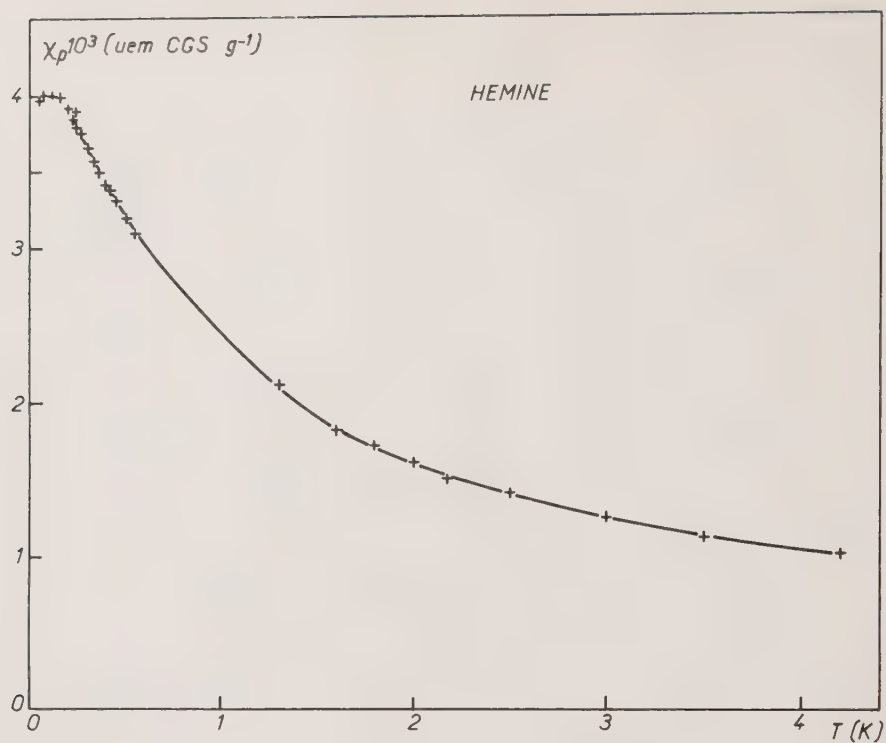


Figure III-9 : Variation thermique de la susceptibilité paramagnétique de l'hémine à champ magnétique faible et au-dessous de 5 K.

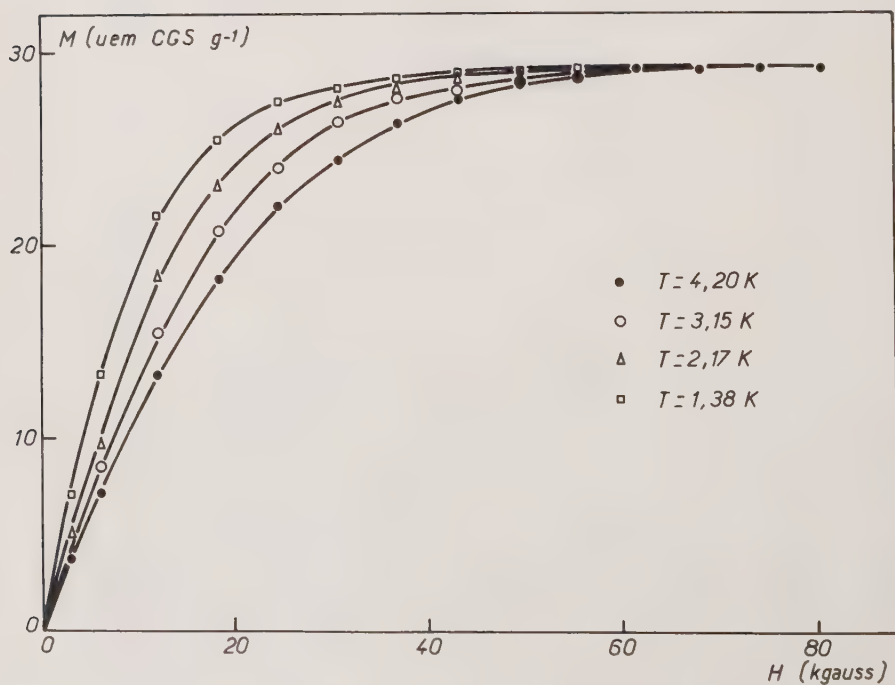


Figure III-10 : Comportement de la magnétisation de l'hémine en fonction d'un champ magnétique variant de 3 à 80 kGauss à différentes températures.

de résonance de notre échantillon est en tout point semblable à celui de la littérature $\{^{20}\}$.

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

a - Magnétisme

La variation thermique du paramagnétisme est représentée sur la figure III-8 en portant le carré du nombre de magnétons de BOHR effectifs n_{eff}^2 en fonction de la température dans le domaine 2-50 K. Cette présentation permet de montrer l'écart à la loi de CURIE puisque pour un spin $S = 5/2$ $n_{\text{eff}}^2 = 35$ d'après la relation $|III-7|$. Ce résultat est en accord avec les résultats antérieurs obtenus par SULLIVAN et coll. $\{^{18}\}$.

Cependant, l'étude de la chaleur spécifique au-dessous de 4 K que nous présenterons au prochain paragraphe, nous a entraîné à examiner le magnétisme de ce composé aux très basses températures et en présence d'un champ magnétique d'intensité variable.

Ces expériences de mesures d'aimantation* peuvent être présentées en deux parties :

- Etude de la variation thermique à champ faible du paramagnétisme entre 0,05 et 4,2 K :

La magnétisation M a été mesurée dans ce domaine de température pour des valeurs du champ magnétique comprises entre 80 et 800 oersted : proportionnelle au champ appliqué, elle permet de calculer le paramagnétisme ($\chi_p = \frac{M}{H}$) présenté sur la figure III-9.

Une saturation observée au-dessous de 0,2 K laisse présager une loi de variation de type CURIE-WEISS.

- Etude de la magnétisation en fonction du champ appliqué :

La variation de magnétisation a été étudiée pour quatre températures $T = 1,38 ; 2,17 ; 3,15$ et $4,20$ K et des champs magnétiques atteignant 80 kGauss (figure III-10). Une dépendance linéaire n'existe qu'à très faible valeur du champ magnétique ; ensuite la magnétisation tend vers une valeur unique quelle que soit la température de l'expérience.

* Ces mesures d'aimantation ont été réalisées, par une méthode d'extraction entre deux bobines, au CRTBT-CNRS de GRENOBLE par le Dr THOLENCE que nous remercions vivement pour sa collaboration.

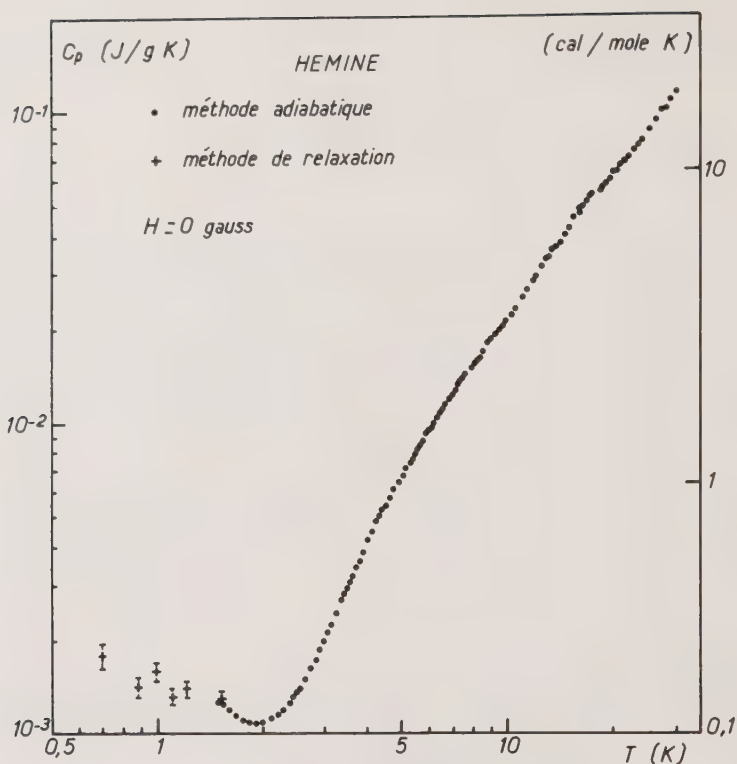


Figure III-11 : Variation thermique de la chaleur spécifique de l'hémine entre 1 et 30 K.

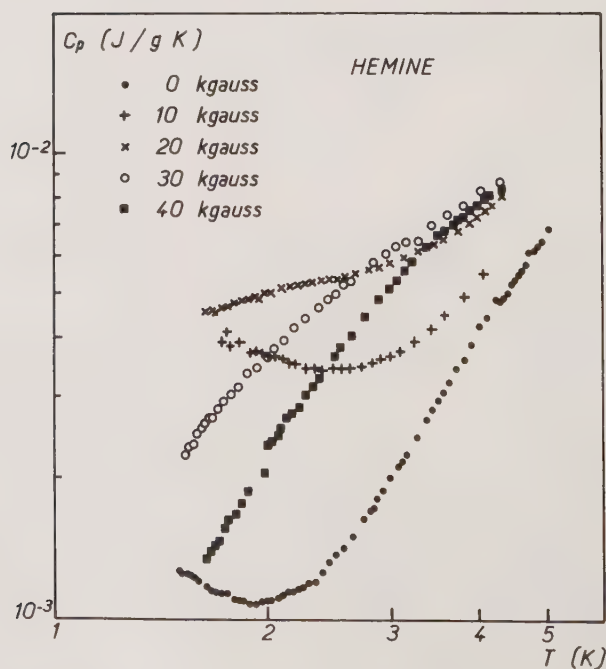


Figure III-12 : Variation thermique de la chaleur spécifique de l'hémine en présence d'un champ magnétique appliqué $H = 10, 20, 30$ et 40 kGauss et entre $1,5$ et $4,5$ K.

b - Chaleur spécifique

- Variation thermique de la chaleur spécifique :

Les résultats obtenus sont portés en coordonnées logarithmiques sur la figure III-11. Les mesures réalisées avec le calorimètre déjà décrit dans le domaine 1,5 - 30 K ont été complétées grâce à un appareil à dilution d' He^3 dans l' He^4 . Ce réfrigérateur permet de faire des mesures de chaleur spécifique par une méthode de relaxation décrite par ailleurs {⁴¹}. Dans le cas de l'hémine, du fait d'un coefficient de diffusivité thermique très faible, cette méthode s'est avérée délicate et peu précise (environ 25 % d'incertitude sur chaque point de la figure III-11). En effet, deux heures environ étaient nécessaires pour obtenir la réponse thermique de l'échantillon à un pulse de chaleur. Néanmoins, cette expérience nous a permis de vérifier l'existence d'une seconde anomalie de chaleur spécifique au-dessous de 1 K, et qui est différente de l'anomalie de type SCHOTTKY, observée autour de 5-6 K, et due au champ de ligandes que nous avons décrit au-dessus (paragraphe A-II-2 et figure III-6).

- Influence du champ magnétique :

La chaleur spécifique dépend fortement du champ magnétique comme le montrent les résultats obtenus entre 1,5 et 4,5 K en présence d'un champ externe de 10, 20, 30 et 40 kGauss (figure III-12). L'examen qualitatif de ces résultats laisse présager un comportement assez complexe que l'on doit rapprocher des mesures de magnétisation à champ fort (figure III-10).

II - INTERPRETATION THEORIQUE

1 - LE MODELE GENERAL

Comme nous l'avons vu au cours de l'exposé des résultats expérimentaux de l'hémine, l'explication des propriétés physiques basée sur l'existence d'un champ cristallin n'est pas satisfaisante, quel que soit le degré de sophistication auquel on peut pousser les modèles. Remarquons qu'en particulier un tel modèle s'avère incapable de rendre compte de l'anomalie de chaleur spécifique que l'on voit apparaître aux températures inférieures à 2 K.

Un rapprochement doit être effectué avec le comportement du chlorure de tétraphényl porphyrine IX ($\text{Fe}^{3+}\{\text{}^4\text{}^2\}$). Ce composé (Fe TPPCl) présente une anomalie de chaleur spécifique pour $T < 1$ K dont il a été rendu compte à l'aide d'un modèle s'appuyant sur l'existence d'un couplage magnétique, entre deux molécules, par énergie d'échange. Ce modèle permet d'expliquer également dans le même domaine de température les résultats de magnétisme statique. Il y a analogie entre ce composé et l'hémine tant au niveau de la molécule et de la structure cristallographique que du paramètre de champ cristallin du même ordre de grandeur dans les deux cas : $2D = 26$ K pour Fe TPPCl et $2D = 20$ K pour l'hémine.

Le modèle que nous allons développer maintenant pour tenter de mieux rendre compte des résultats expérimentaux de l'hémine suppose donc l'existence à basses températures de dimères magnétiques sous l'influence d'une énergie d'échange (voir figure III-7). Nous négligerons les interactions à plus longue portée car la structure cristallographique montre que la distance entre les deux ions magnétiques de la maille ($d = 6,67$ Å) est raisonnable pour voir apparaître un couplage magnétique aux basses températures ; par contre les distances des ions magnétiques appartenant à des cellules unités voisines sont trop fortes pour s'attendre, dans le domaine expérimental de température, à un couplage magnétique.

a - Hamiltonien de spin

Si l'on suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre l'énergie du réseau et l'énergie des électrons ou, du moins, que cette interaction est faible et négligeable (approximation classique de BORN-OPPENHEIMER), l'hamiltonien de spin pour un dimère s'écrira, en l'absence d'un champ magnétique extérieur:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_{12} \quad [\text{III-10}]$$

$\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$ décrivent l'action du champ cristallin sur chaque monomère (1 et 2) et $\mathcal{H}_{12}$ décrit l'action du couplage magnétique par énergie d'échange.

La forme que nous retenons pour $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$ est déduite des résultats expérimentaux précédents (Cf. équation III-1), à savoir que la symétrie du complexe dans chaque monomère est pratiquement octaédrique et que le terme rhomboédrique est négligeable :

$$\mathcal{H}_1 = D \left[S_{1z}^2 - \frac{1}{3} S_1 (S_1 + 1) \right] \quad [\text{III-11}]$$

et une expression identique pour $\mathcal{H}_2$ possédant la même symétrie.

Nous appellerons $\mathcal{H}_0$ l'hamiltonien à l'ordre zéro, somme de $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$: $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$.

o Nous avons choisi pour l'hamiltonien d'échange entre monomères un modèle d'HEISENBERG anisotrope à symétrie axiale. $\{^43\}$:

$$\mathcal{H}_{12} = - 2J \left[\gamma S_{1z} S_{2z} + (1-\gamma) (S_{1x} S_{2x} + S_{1y} S_{2y}) \right] \quad [\text{III-12}]$$

S_{1x} , S_{1y} et S_{1z} sont les composantes du moment magnétique suivant les axes $1z$ principaux.

γ est le facteur d'anisotropie. Si $\gamma = 1$ on retrouve l'hamiltonien d'ISING :

$$\mathcal{H}_{12} = - 2J S_{1z} \cdot S_{2z} \quad [\text{III-13}]$$

C'est un cas limite simplifié du précédent car on ne considère la composante magnétique que suivant l'axe de symétrie Oz mais il permet de faire l'économie d'un paramètre.

Une première estimation de J nous a fourni une valeur voisine de 2 K, donc nettement inférieure à la séparation des niveaux d'énergie due au champ cristallin ($2D \approx 20$ K).

b - Influence du champ magnétique

L'énergie magnétique d'un électron célibataire correspondant à un champ extérieur de 10 kGauss est $E_M = g \mu_B H = 1,34\%$ (avec $g=2$).

Rappelons que nous avons effectué des mesures de chaleur spécifique pour des champs compris entre 10 et 40 kGauss et donc que l'énergie magnétique introduite est de l'ordre de grandeur voire supérieure à l'énergie d'échange.

Compte tenu de la forte énergie du champ cristallin, il nous fait traiter l'énergie magnétique et l'énergie de couplage sur le même plan en perturbation devant l'hamiltonien à l'ordre zéro ou hamiltonien de champ cristallin du dimère $\mathcal{H}_0$.

Nous allons donc maintenant développer l'hamiltonien de spin en tenant compte de l'hypothèse suivante :

$$(\mathcal{H}_2, \mathcal{H}_{12}) \ll \mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \quad [\text{III-14}]$$

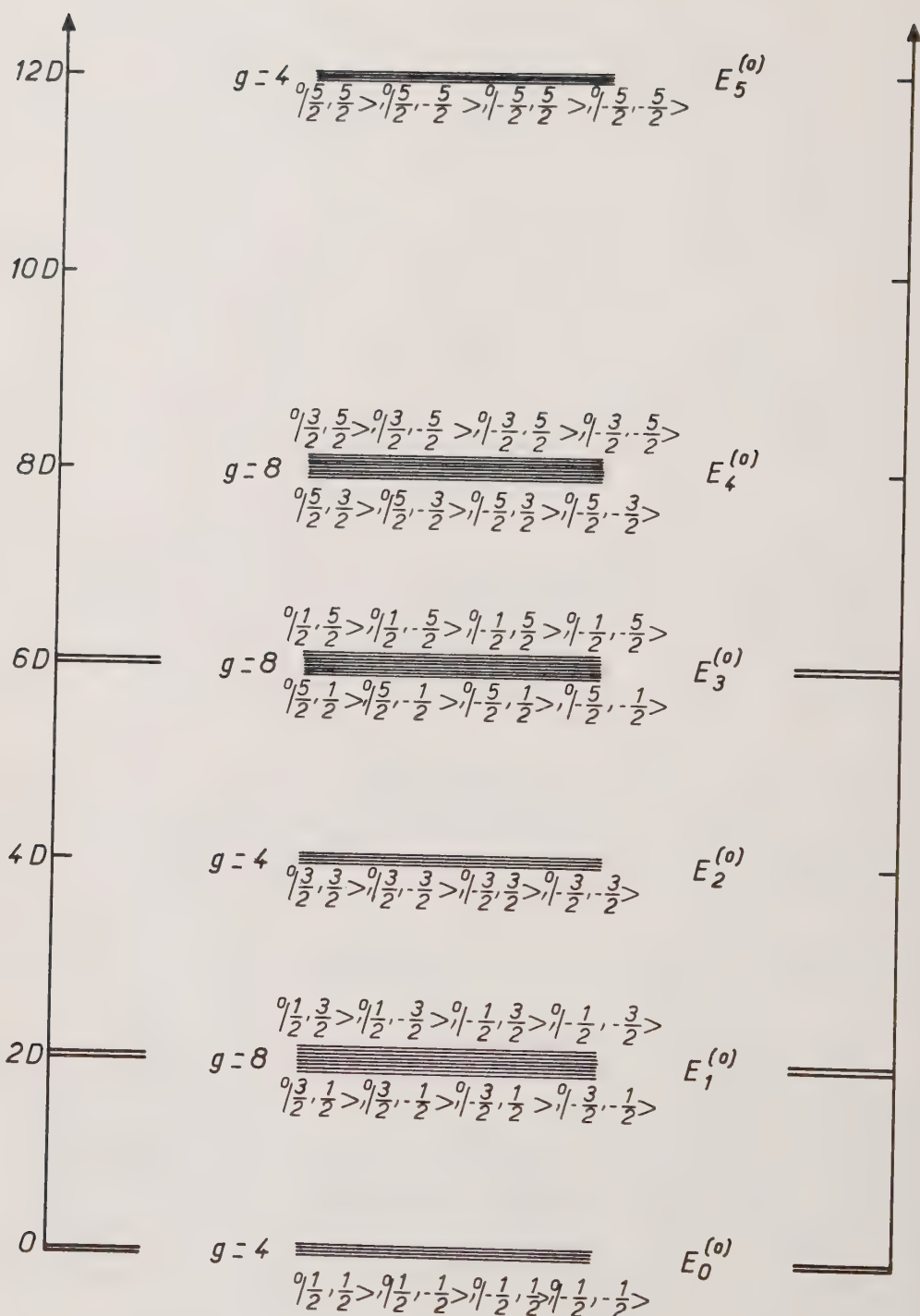


Figure III-13 : Schéma des niveaux d'énergie électroniques du dimère sans couplage magnétique.

2 - TRAITEMENT THEORIQUE *

L'objectif de ce calcul est de déterminer les états propres du dimère, donc les niveaux d'énergie. C'est l'aspect "quantique" du modèle que nous développons ici en examinant à partir de l'hamiltonien à l'ordre zéro la perturbation liée à l'introduction du modèle d'ISING puis le cas général du modèle d'HEISENBERG anisotrope.

a - Hamiltonien d'ordre zéro. $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$

Nous avons vu précédemment (Cf. § A-II-2) que l'action du champ cristallin sur un monomère lèvera la dégénérescence du sextuplet $S=5/2$ en trois niveaux de KRAMERS, chacun deux fois dégénéré. Les fonctions d'ondes ψ_i de ces niveaux peuvent être représentées par les états de spin $|S=5/2, S_z = \pm 1/2\rangle$, $|S=5/2, S_z = \pm 3/2\rangle$, $|S=5/2, S_z = \pm 5/2\rangle$; pour alléger l'écriture, tout en gardant à l'esprit qu'elles appartiennent à un état $S = 5/2$, nous les écrirons :

$$\begin{aligned} | \pm 1/2 \rangle & \quad E = 0 \\ | \pm 3/2 \rangle & \quad E = 2D \\ | \pm 5/2 \rangle & \quad E = 6D \end{aligned}$$

Les fonctions d'ondes du dimère doivent être une combinaison linéaire de produits des fonctions d'ondes du monomère et nous pouvons retenir la forme particulière :

$$\psi_{\text{dimère}}^{ij} = \psi_1^i \psi_2^j \quad [\text{III-15}]$$

où ψ_1^i désigne une fonction propre du monomère telle que nous l'avons décrite précédemment, et où les indices i et j varient de 1 à 6.

Il est aisé de voir que ces fonctions ψ^{ij} sont ortho-normées et forment donc une base propre de l'hamiltonien $\mathcal{H}_0$. Dans ce cas simple, l'énergie des états ψ^{ij} est égale à la somme des énergies des états i et j de chaque monomère. L'ensemble des résultats concernant à la fois les fonctions propres et les énergies des états propres de cet hamiltonien $\mathcal{H}_0$ est représenté sur la figure III-13.

* Ce traitement a été développé avec l'aide de Gilles KERYER que nous remercions ici de sa précieuse collaboration.

b - Hamiltonien de perturbation de type ISING

α - Perturbation au premier ordre

Nous allons maintenant traiter en perturbation l'action du couplage d'échange et de l'effet ZEEMAN induit par un champ magnétique extérieur en nous limitant tout d'abord au premier ordre.

L'hamiltonien ZEEMAN, dans notre modèle du dimère, s'écrira :

$$\mathcal{H}_Z = -g \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S}_1 - g \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S}_2 \quad [\text{III-16}]$$

où g est le facteur de décomposition spectrale, μ_B le magnéton de BOHR, $\vec{H}$ le vecteur champ magnétique et $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$ le spin des entités 1 et 2.

Comme nous l'avons vu précédemment, nous avons choisi de donner à l'hamiltonien d'échange la forme suivante :

$$\mathcal{H}_{12} = -2J S_{1z} S_{2z} \quad [\text{III-17}]$$

et l'hamiltonien de perturbation devient :

$$\mathcal{H}_{\text{pert}} = -g \mu_B \vec{H} \cdot (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) - 2J S_{1z} S_{2z} \quad [\text{III-18}]$$

où l'on peut remplacer le spin $\vec{S}_1 + \vec{S}_2$ par le spin total $\vec{S}_t$.

Nos mesures en présence d'un champ magnétique extérieur ayant été faites à des températures inférieures à 5 K, le peuplement des niveaux d'énergie excités est négligeable, compte tenu de la séparation des niveaux d'énergie induite par le champ cristallin*. En conséquence, nous limiterons nos calculs au niveau fondamental et au premier niveau excité.

* En appliquant la statistique de MAXWELL-BOLTZMANN, il vient :

$$P_i = \frac{N_i}{N_0} = \frac{n_i}{n_0} e^{-\Delta E_i / kT}$$

où P_i est la probabilité d'occupation du niveau i , n_i la dégénérescence du niveau i et ΔE_i l'énergie du niveau i par rapport au niveau fondamental.

A 4K, on obtient $P_1 = 1,2 \times 10^{-2}$, $P_2 = 4,5 \times 10^{-5}$, ce qui veut dire que le deuxième niveau excité est 250 fois moins peuplé que le premier niveau excité, lui-même 80 fois moins peuplé que le niveau fondamental.

Vu la symétrie axiale des monomères, deux cas limites ($H \parallel Oz$ et $H \perp Oz$) peuvent être envisagés avant d'aborder le cas général où le champ magnétique fait un angle quelconque avec l'axe de symétrie Oz .

- Champ magnétique parallèle à l'axe de symétrie Oz

Dans ce cas, l'hamiltonien perturbateur s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{pert}} = -g \mu_B H_z (S_{1z} + S_{2z}) - 2J S_{1z} \cdot S_{2z} \quad [\text{III-19}]$$

On peut facilement calculer à partir des fonctions propres précédentes de l'hamiltonien $\mathcal{H}_0$ de champ cristallin les éléments de matrices de cet hamiltonien, et ceci dans chaque sous espace, c'est-à-dire pour le niveau fondamental et le niveau excité considéré.

On peut vérifier que S_1^2 et S_2^2 d'une part, S_{1z} et S_{2z} d'autre part, sont de bonnes observables ; dans ce cas, la matrice est diagonale, donc la base propre de l'hamiltonien initial $\mathcal{H}_0$ est commune avec celle de l'hamiltonien de perturbation.

On obtient alors après calcul des matrices reportées dans les tableaux III-2 et III-3 :

• Pour le niveau fondamental $E_0^{(0)} = 0$

$$\left. \begin{aligned} (1) \quad \left| S = 1, S_z = \pm 1 \right\rangle &\Rightarrow E_{0\pm 1}^{(1)} = -\frac{J}{2} \pm g \mu_B H_z \\ (1) \quad \left| S = 1, S_z = 0 \right\rangle &\Rightarrow E_{0+0}^{(1)} = +\frac{J}{2} \\ (1) \quad \left| S = 0, S_z = 0 \right\rangle &\Rightarrow E_{0-0}^{(1)} = \frac{J}{2} \end{aligned} \right\} [\text{III-20}]$$

• Pour le niveau excité $E_1^{(0)} = 2D$

$$\left. \begin{aligned} (1) \quad \left| S_z = \pm 2, S_{AS} \right\rangle &E_{1,\pm,S_{AS}}^{(1)} = -\frac{3}{2} J \pm 2g \mu_B H_z \\ (1) \quad \left| S_z = \pm 1, S_{AS} \right\rangle &E_{1,\pm,S_{AS}}^{(1)} = \frac{3}{2} J \pm g \mu_B H_z \end{aligned} \right\} [\text{III-21}]$$

Ces résultats sont représentés sur la figure III-14.

Le couplage par énergie d'échange lève partiellement la dégénérescence de degré 4 du niveau fondamental. Après application du champ magnétique, seul le niveau fondamental

T A B L E A U III-2

	$ 1/2, 1, 2 >$	$ 1/2, -1/2 >$	$ -1/2, 1/2 >$	$ -1/2, -1/2 >$
$ 1/2, 1/2 >$	$-J/2 + g \mu_B H_z$	$3/2 g \mu_B H_x$	$3/2 g \mu_B H_x$	0
$ +1/2, -1/2 >$	$3/2 g \mu_B H_x$	$J/2$	0	$3/2 g \mu_B H_x$
$ -1/2, 1/2 >$	$3/2 g \mu_B H_x$	0	$J/2$	
$ -1/2, -1/2 >$	0	$3/2 g \mu_B H_x$	$3/2 g \mu_B H_x$	$-J/2 - g \mu_B H_z$

T A B L E A U III-3

	$ 3/2, 1/2 >$	$ 3/2, -1/2 >$	$ 1/2, 3/2 >$	$ -1/2, 3/2 >$	$ 1/2, -3/2 >$	$ -1/2, -3/2 >$	$ -3/2, 1/2 >$	$ -3/2, -1/2 >$
$ 3/2, +1/2 >$	$-\frac{3}{2}J + 2g \mu_B H_z$	$\frac{3}{2}g \mu_B H_x + \frac{3}{2}g \mu_B H_x$						
$ 3/2, -1/2 >$	$+\frac{3}{2}g \mu_B H_x$	$+\frac{3}{2}J + g \mu_B H_z$						
$ 1/2, +3/2 >$			$-\frac{3}{2}J + 2g \mu_B H_z$	$+\frac{3}{2}g \mu_B H_x$				
$ 1/2, -3/2 >$			$\frac{3}{2}g \mu_B H_x$	$\frac{3}{2}J + g \mu_B H_z$				
$ -1/2, +3/2 >$					$+\frac{3}{2}J - g \mu_B H_z$	$\frac{3}{2}g \mu_B H_x$		
$ -1/2, -3/2 >$					$\frac{3}{2}g \mu_B H_x$	$-\frac{3}{2}J - 2g \mu_B H_z$		
$ -3/2, 1/2 >$							$+\frac{3}{2}J - g \mu_B H_z$	$\frac{3}{2}g \mu_B H_x$
$ -3/2, -1/2 >$							$\frac{3}{2}g \mu_B H_x$	$-\frac{3}{2}J - 2g \mu_B H_z$

diamagnétique ($S_z = 0$) reste doublement dégénéré.

Pour le niveau excité huit fois dégénéré, l'action de J et de H_z conduit à 4 niveaux d'énergie distincts, chacun deux fois dégénéré (S et AS).

- Champ magnétique dans le plan porphyrinique

L'hamiltonien de perturbation $\mathcal{H}_1$ devient, dans le cas où le champ magnétique est parallèle à Ox (ou Oy) :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_1 &= -g \mu_B H_x (S_{1x} + S_{2x}) - 2J S_{1z} \cdot S_{2z} \\ \mathcal{H}_1 &= -g \mu_B H_y (S_{1y} + S_{2y}) - 2J S_{1z} \cdot S_{2z}\end{aligned}\quad [\text{III-22}]$$

Dans ce cas, S_{1z} et S_{2z} ne sont pas de bonnes observables ($[S_{1z}, H_{\text{pert.}}] \neq 0$).

Il est plus commode d'utiliser l'hamiltonien ZEEMAN écrit à l'aide des opérateurs de retournement de spin S^+ et S^- tels que :

$$S_x = \frac{S^+ + S^-}{2i} \quad \text{et} \quad S_y = \frac{S^+ - S^-}{2i}$$

avec :

$$\begin{aligned}S^+ \mid s, s_z - 1 \rangle &= \sqrt{(S+S_z)(S-S_z+1)} \mid s, s_z \rangle \\ S^- \mid s, s_z \rangle &= \sqrt{(S+S_z)(S-S_z+1)} \mid s, s_z - 1 \rangle\end{aligned}\quad [\text{III-23}]$$

On peut alors calculer les éléments de matrice de cet hamiltonien quand le champ magnétique est dans le plan porphyrinique. Les résultats sont portés, pour les sous-espaces du fondamental et du premier niveau excité, respectivement sur les tableaux III-2 et III-3 (en posant $H_z = 0$).

Dans ce cas, la solution n'est pas simple ; que ce soit pour le niveau fondamental ($n=4$) ou le niveau excité le plus bas ($n=8$), en l'absence de champ magnétique extérieur, la levée de dégénérescence est identique à celle du cas où H est parallèle à Oz. Par contre, en présence d'un champ magnétique, les matrices d'énergie ne sont pas diagonales. Nous allons développer les calculs de diagonalisation pour une direction du champ magnétique parallèle à Ox, par exemple.

• Niveau fondamental $E_0^{(0)} = 0$

L'équation séculaire est :

$$\left(\frac{J^2}{4} - \lambda^2\right) \left(\frac{J^2}{4} - \lambda^2 + 4 h^2\right) = 0 \quad [\text{III-24}]$$

avec $h = -\frac{3}{2} g \mu_B H_x$.

D'où les racines :

$$\begin{cases} \lambda_1^{(1)} = \pm \frac{J}{2} \\ \lambda_1^{(3)} = \pm \sqrt{\frac{J^2}{4} + 4 h^2} \end{cases} \quad [\text{III-25}]$$

Pour déterminer les fonctions propres, il suffit de chercher un vecteur $|\vec{\lambda}\rangle$ formé par une combinaison linéaire des vecteurs de la base précédente et de résoudre le système ; il vient :

$$\begin{aligned} {}_0^{(1)} | \lambda_1^0 > &\Rightarrow E_0^{(1)} \lambda_1 = \frac{J}{2} \\ {}_0^{(2)} | \lambda_2^0 > &\Rightarrow E_0^{(1)} \lambda_2 = -\frac{J}{2} \\ {}_0^{(3)} | \lambda_3^0 > &\Rightarrow E_0^{(1)} \lambda_3 = \left(\frac{J^2}{4} + 4 h^2\right)^{\frac{1}{2}} \\ {}_0^{(4)} | \lambda_4^0 > &\Rightarrow E_0^{(1)} \lambda_4 = -\left(\frac{J^2}{4} + 4 h^2\right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad [\text{III-26}]$$

• Niveau excité ($E_1^{(0)} = 2 D$)

Comme on peut le voir sur le tableau III-3, la matrice énergie n'est pas diagonale mais est composée en fait de quatre matrices 2×2 qui sont elles-mêmes facilement diagonalisables et les racines donnent les énergies propres :

$$E = \pm \frac{3}{2} \sqrt{J^2 + g^2 \mu_B^2 H_x^2} \quad [\text{III-27}]$$

Ces états d'énergie sont quatre fois dégénérés.

- Champ magnétique dans une direction quelconque

Le terme ZEEMAN s'écrit alors d'une façon générale :

$$\mathcal{H}_Z = -g \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S} = -g \mu_B (H_{\parallel} S_z + H_{\perp} S_x) \quad [\text{III-28}]$$

où : $H_{\parallel} = H \cos \theta$

$H_{\perp} = H \sin \theta$

et dans notre cas, l'hamiltonien de perturbation au premier ordre s'écrit :

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{1z} + \mathcal{H}_{2z} + \mathcal{H}_{12} = -g \mu_B \left[H_{\parallel} (S_{1z} + S_{2z}) + \frac{1}{2} H_{\perp} (S_1^+ + S_1^- + S_2^+ + S_2^-) - 2J S_{1z} S_{2z} \right] \quad [\text{III-29}]$$

Nous allons, comme précédemment, calculer les éléments de matrices de cet hamiltonien, en ne tenant compte que des termes de perturbation au premier ordre.

• Niveau fondamental ($E_0^{(0)} = 0$)

La matrice est identique à celle du tableau III-2 en remplaçant H_z par $H_{\parallel}$ et H_x par $H_{\perp}$, où $H_{\parallel}$ et $H_{\perp}$ sont reliés au champ magnétique extérieur par les relations angulaires déjà données (Cf. équation III-28).

Posons $a = g \mu_B H$ et $b = -\frac{3}{2} g \mu_B H$; l'équation séculaire devient :

$$\left(\frac{J}{2} - \lambda\right) \left[\left(-\frac{J}{2} - a - \lambda\right) \left(\frac{J}{2} - \lambda\right) \left(-\frac{J}{2} + a - \lambda\right) - 4b^2 \left(-\frac{J}{2} - \lambda\right) \right] = 0 \quad [\text{III-30}]$$

D'où une première solution évidente $\lambda = \frac{J}{2}$ et une équation du troisième degré à résoudre :

$$\left(\frac{J}{2} + a + \lambda\right) \left(\frac{J}{2} - a + \lambda\right) \left(\frac{J}{2} - \lambda\right) + 4b^2 \left(\frac{J}{2} + \lambda\right) = 0 \quad [\text{III-31}]$$

$$\begin{aligned} \text{En posant } p &= - \left(\frac{J^2}{3} + a^2 + 4b^2 \right) \\ q &= - \frac{2J^3}{27} + \frac{2Ja^2}{3} - 4J \frac{b^2}{3} \end{aligned} \quad [\text{III-32}]$$

on est ramené à l'équation : $z^3 + p + q = 0$ avec la variable $z = \lambda + \frac{1}{6}$.

La condition $4p^3 + 27q^2 < 0$ doit être satisfaite car la matrice de départ est hermitique et les trois racines sont réelles.

Elles sont du type suivant :

$$z = 2 \sqrt{-\frac{p}{3}} \cos \frac{\psi}{3} + n \frac{2\pi}{3} \quad \text{avec } n = 0, 1, 2$$

[III-33]

$$\text{et } \frac{\psi}{3} = \frac{1}{3} \text{Arc cos } \frac{-q}{2 \sqrt{-\frac{p^3}{27}}}$$

Mais on ne trouve pas de solutions explicites donnant les valeurs des états d'énergie en fonction de l'angle θ d'orientation du dimère par rapport au champ magnétique.

• Niveau excité ($E_1^{(0)} = 2D$)

La matrice est encore identique à la précédente (Cf. tableau III-3). Il suffit de la diagonaliser localement. Il vient respectivement :

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \frac{1}{2} \left\{ -3a \pm \left[(3J + a)^2 + 4b^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \\ E_{\pm} &= \frac{1}{2} \left\{ 3a \pm \left[(3J - a)^2 + 4b^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \end{aligned} \quad [\text{III-34}]$$

en rappelant que dans ce cas :

$$\begin{aligned} a &= g \mu_B H \cos \theta \\ b &= -\frac{3}{2} g \mu_B H \sin \theta \end{aligned} \quad [\text{III-35}]$$

Tous ces états d'énergie sont deux fois dégénérés.

β - Perturbation au deuxième ordre

Nous utilisons la méthode de WIGNER {⁴⁴} qui donne les valeurs de l'énergie au deuxième ordre en tenant compte des énergies de perturbation au premier ordre.

Soit :

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | \mathcal{H}_{\text{pert}} | m \rangle|^2}{(E_n^{(0)} + E_n^{(1)}) - (E_m^{(0)} + E_m^{(1)})} \quad [\text{III-36}]$$

Nous ne considérerons que l'état fondamental pour connaître l'ordre de grandeur de ces termes.

- Champ magnétique parallèle à l'axe Oz

Le calcul montre que l'hamiltonien de perturbation ne fait intervenir que les opérateurs S_{1z} et S_{2z} qui commutent.

$$\langle S'_{1z} S'_{2z} | \mathcal{H}_{\text{pert}} | S_{1z} S_{2z} \rangle = \delta_{S_{1z} S'_{1z}} \delta_{S_{2z} S'_{2z}} \quad [\text{III-37}]$$

Cet hamiltonien ne connecte donc pas les niveaux 0 et 1 et il n'y a pas de correction au deuxième ordre.

- Champ magnétique perpendiculaire à Oz

En partant de l'expression générale, on calcule les valeurs $E^{(2)}$ des quatre états du niveau fondamental en ne tenant compte que de la perturbation provoquée par les premiers états excités $E_1^{(1)}$ (Figures III-13 et 14).

Les relations obtenues sont assez complexes. Nous avons calculé leurs développements limités dans l'approximation des champs magnétiques faibles ($g \mu_B H \ll J$), soit :

$$\begin{aligned} E_{01}^{(2)} &= \frac{J^2}{2} \frac{7J - 4D}{(J-D)(2D+J)} \left(\frac{g \mu_B H}{J} \right)^2 \\ E_{02}^{(2)} &= \frac{-2D J^2}{(J+D)(J-2D)} \left(\frac{g \mu_B H}{J} \right)^2 \\ E_{03}^{(2)} &= \frac{1}{2} \frac{J^2 (7J-4D)}{(J-D)(J+2D)} \left(\frac{g \mu_B H}{J} \right)^2 \\ E_{04}^{(2)} &= \frac{J^2 (7J+4D)}{(J+D)(J-2D)} \left(\frac{g \mu_B H}{J} \right)^2 \end{aligned} \quad [\text{III-38}]$$

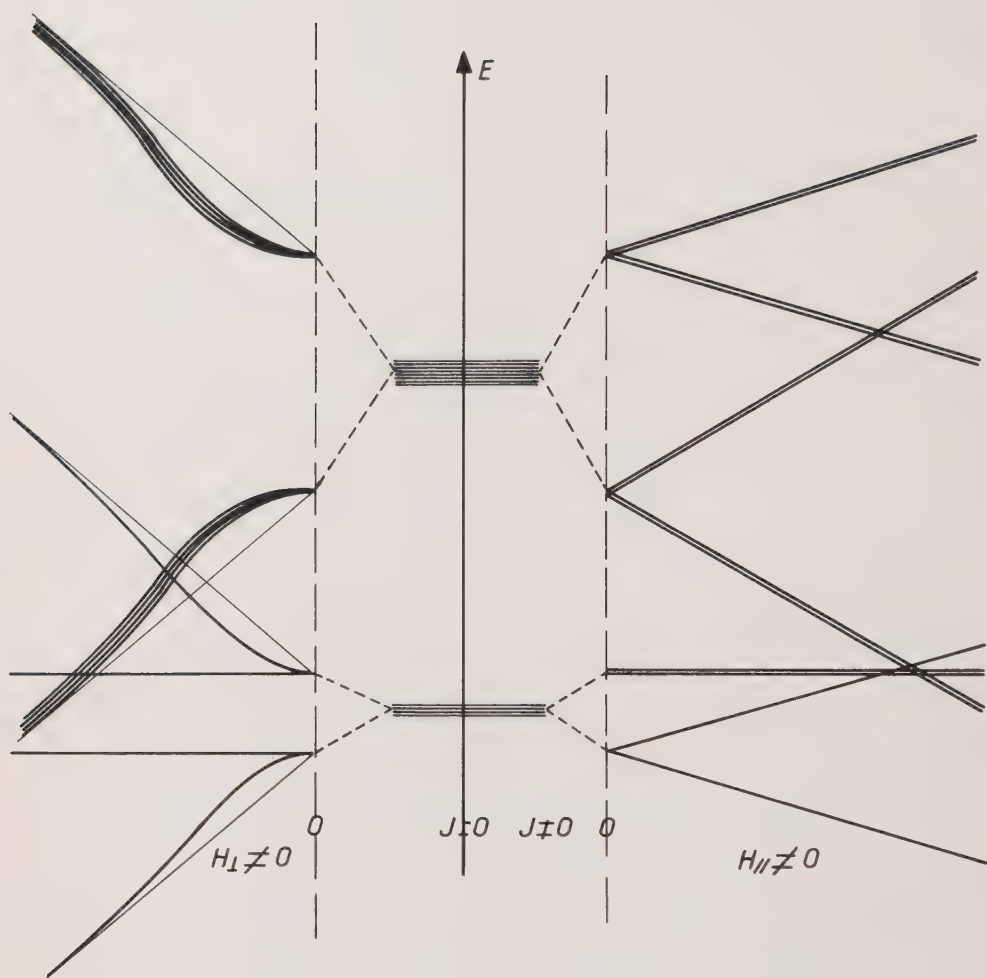


Figure III-14 : Schéma d'énergie du niveau fondamental et du premier niveau occupé du dimère en fonction du champ magnétique pour les deux positions extrêmes du champ magnétique $H_{\perp}$ et $H_{\parallel}$, dans l'hypothèse d'un couplage magnétique (ici modèle d'ISING avec $J > 0$).

Nous pouvons immédiatement remarquer que dans le cas où $D \gg J$ toutes ces valeurs de l'énergie sont proportionnelles à :

$$\frac{1}{D} \cdot \left(\frac{g \mu_B H}{J} \right)$$

et de l'ordre de $0,2 \left(\frac{g \mu_B H}{J} \right)^2$.

Elles sont donc petites devant les termes de perturbation au premier ordre. Nous les négligerons dans la suite du calcul.

γ - Cas particulier où l'énergie d'échange est négligeable

Nous avons, dans ce modèle, traité simultanément en perturbation l'énergie d'échange et l'énergie Zeeman. Dans le cas où l'énergie d'échange devient très petite ($g\mu_B H \gg J$) il faut revenir au cas d'un seul noyau porphyrinique soumis au champ de ligandes. C'est le cas que l'on doit envisager pour les méthémoglobines après avoir vérifié que la distance entre les hèmes est trop grande pour que l'énergie d'échange soit encore appréciable.

Δ - Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus en se limitant à la perturbation simultanée au premier ordre en énergie magnétique et en énergie d'échange ont été rassemblés dans le tableau III-4 pour les deux premiers niveaux d'énergie considérés.

L'examen de ce tableau montre qu'il y a des termes indépendants linéaires ou quadratiques en fonction du champ magnétique dont il sera tenu compte lors de l'interprétation des résultats expérimentaux.

c - Hamiltonien de perturbation de type HEISENBERG anisotrope

On part de l'hamiltonien général :

$$\mathcal{H}_1 = -2J \left[\gamma S_{1z} S_{2z} + (1-\gamma) (S_{1x} S_{2x} + S_{1y} S_{2y}) \right] - g \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S}$$

RECAPITULATIF DES ETATS D'ENERGIE DU DIMERE DANS LE CADRE DU MODELE D'ISING

Etats d'énergie : $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$

I - ETAT FONDAMENTAL	II - PREMIER ETAT EXCITE
Perturbation à l'ordre zéro $E_0^0 = 0$ ($G = 4$) Perturbation au premier ordre : pour H_H $E_{0H}^{(1)} = \begin{cases} -\frac{J}{2} \pm g \mu_B H & (G = 2) \\ \frac{J}{2} & (G = 2) \end{cases}$	Perturbation à l'ordre zéro $E_1^0 = 2D$ ($G = 8$) Perturbation au premier ordre : pour H_H $E_{1H}^{(1)} = \begin{cases} -\frac{3}{2} J \pm 2g \mu_B H & (G = 4) \\ +\frac{3}{2} J \pm g \mu_B H & (G = 4) \end{cases}$
pour H_I $E_{0I}^{(1)} = \begin{cases} -\frac{J}{2} \\ +\frac{J}{2} \\ \left[\frac{J^2}{4} + 9 (g\mu_B H)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \approx \frac{J}{2} + \frac{9 (g\mu_B H)^2}{J} \\ -\left[\frac{J^2}{4} + 9 (g\mu_B H)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \approx -\frac{J}{2} - \frac{9 (g\mu_B H)^2}{J} \end{cases}$	pour H_I $E_{1I}^{(1)} = \begin{cases} \left[\left(\frac{3}{2} J \right)^2 + \left(\frac{3}{2} g\mu_B H \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \approx \frac{3}{2} J + \frac{3}{4} \left(\frac{g\mu_B H}{J} \right)^2 \\ -\left[\left(\frac{3}{2} J \right)^2 + \left(\frac{3}{2} g\mu_B H \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \approx -\frac{3}{2} J - \frac{3}{4} \left(\frac{g\mu_B H}{J} \right)^2 \end{cases}$
pour H quelconque $E_{00}^{(1)} = \frac{J}{2}$ et 3 solutions numériques	pour H quelconque $E_{10}^{(1)} = \begin{cases} \frac{1}{2} \{-3a \pm [(3J + a)^2 + 4b^2]^{\frac{1}{2}}\} & (G=2) \\ \frac{1}{2} \{3a \pm [(3J - a)^2 + 4b^2]^{\frac{1}{2}}\} & (G=2) \end{cases}$ avec $a = g \mu_B \cos \theta$, $b = -\frac{3}{2} g \mu_B \sin \theta$

qui est traité en perturbation par rapport à l'hamiltonien du champ cristallin $\mathcal{H}_0$. Le paramètre de perturbation est donc $\frac{J}{D}$ ou $\frac{g \mu_B H}{D}$.

Compte tenu de l'approche précédente, on se place directement dans le cas général où $\vec{H}$ a une direction quelconque caractérisée par l'angle θ par rapport à l'axe de quantification Oz : on peut alors écrire le terme Zeeman :

$$h_{//} S_z - h_{\perp} S_x = -g \mu_B H (S_z \cos \theta + S_x \sin \theta) \quad [\text{III-40}]$$

avec $h_{//} = g \mu_B H \cos \theta$

$$h_{\perp} = g \mu_B H \sin \theta$$

- a - Etude au premier ordre en perturbation en $\frac{J}{D}$
 - Pour le niveau fondamental ($\lambda^{(0)} = 0$)

On choisit comme base de départ la base :

$$\{|S=1, S_z=+1\rangle, |S=1, S_z=0\rangle, |S=1, S_z=-1\rangle, |S=0, S_z=0\rangle\}$$

Ces quatre états étant dégénérés à l'ordre zéro, au premier ordre, il faut trouver les combinaisons linéaires de ces états qui diagonalisent $\mathcal{H}_1$ et qui constituent les états propres de $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ au premier ordre.

Il apparaît alors une valeur propre évidente :

$$\chi_1^{(1)} = \frac{J\gamma}{2} + 9 J (1-\gamma) \quad [\text{III-41}]$$

associée à l'état singulet $|S=0, S_z=0\rangle$.

Les trois autres valeurs propres sont données par l'équation caractéristique suivante :

$$\left[\left(\frac{J\gamma}{2} + \lambda \right)^2 - h^2 \right] \left[\frac{J\gamma}{2} - 9 J (1-\lambda) - \lambda \right] + 9 h^2 \left(\frac{J\gamma}{2} + \lambda \right) = 0 \quad [\text{III-42}]$$

Pour la résoudre dans le cas général, il faut avoir recours aux méthodes numériques. Par contre, si on s'intéresse

aux résultats en champ faible ($g\mu_B H \ll J$) on peut utiliser une technique de perturbation pour la résoudre.

On pose : $\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 H + \lambda_2 H^2 + \dots$

$\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$ sont alors calculés en utilisant l'équation caractéristique ; on obtient alors au deuxième ordre en $g\mu_B H/J$ les valeurs propres suivantes :

$$\left| \begin{aligned} \lambda_1^{(1)} &= \frac{J\gamma}{2} + 9J (1 - \gamma) \\ \lambda_2^{(1)} &= -\frac{J\gamma}{2} + g\mu_B H \cos \theta - \frac{1}{2} \frac{9g^2\mu_B^2 \sin^2 \theta}{J (10\gamma - 9)} H^2 \\ \lambda_3^{(1)} &= -\frac{J\gamma}{2} - g\mu_B H \cos \theta - \frac{1}{2} \frac{9g^2\mu_B^2 \sin^2 \theta}{J (10\gamma - 9)} H^2 \\ \lambda_4^{(1)} &= \frac{J\gamma}{2} - 9J (1 - \gamma) + \frac{9g^2\mu_B^2 \sin^2 \theta}{J (10\gamma - 9)} H^2 \end{aligned} \right. \quad [\text{III-43}]$$

Le diagramme des états d'énergie en fonction du paramètre d'anisotropie γ et en champ nul ($H=0$) est représenté sur la figure III-15.

- Pour le premier niveau excité ($\lambda^{(0)} = 2D$)

Une première remarque s'impose. L'opérateur permutation P_{12} ($P_{12} |n, m\rangle = |m, n\rangle$) commute avec $\mathcal{H}_0$ et dès lors on peut choisir une base de fonctions communes à $\mathcal{H}_0$ et P_{12} . On choisit alors les combinaisons linéaires symétriques et antisymétriques des états se correspondant par permutation des deux spins.

$$\left| \begin{aligned} |S_z = 2, S_{AS}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \pm \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right] \\ |S_z = -1, S_{AS}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| \frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \pm \left| -\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right] \\ |S_z = -2, S_{AS}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \pm \left| -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right] \\ |S_z = 1, S_{AS}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \pm \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right] \end{aligned} \right. \quad [\text{III-44}]$$

Les deux sous-espaces symétriques et antisymétriques sont invariants. Il en résulte que :

Dans le sous-espace symétrique, nous obtenons les

énergies propres.

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{2,S}^{(1)} &= -4J(1-\gamma) - h \pm \sqrt{\Delta_1^2} \\ \lambda_{4,S}^{(1)} &= -4J(1-\gamma) + h \pm \sqrt{\Delta_2^2} \end{aligned} \right\} \quad [\text{III-45}]$$

avec :

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1^2 &= (4J(1-\gamma) + h_{//})^2 + \frac{3}{4} \left[h_{\perp}^2 + 4J\gamma \left(\frac{3}{4}J\gamma + 4J(1-\gamma) + h_{//} \right) \right] \\ \Delta_2^2 &= (4J(1-\gamma) - h_{//})^2 + \frac{3}{4} \left[h_{\perp}^2 + 4J\gamma \left(\frac{3}{4}J\gamma + 4J(1-\gamma) - h_{//} \right) \right] \end{aligned} \right\} \quad [\text{III-46}]$$

Dans le sous-espace antisymétrique, nous obtenons les énergies propres :

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{2,AS}^{(1)} &= 4J(1-\gamma) - h_{//} \pm \sqrt{\Delta_3^2} \\ \lambda_{4,AS}^{(1)} &= 4J(1-\gamma) + h_{//} \pm \sqrt{\Delta_4^2} \end{aligned} \right\} \quad [\text{III-47}]$$

avec :

$$\left. \begin{aligned} \Delta_3^2 &= (-4J(1-\gamma) + h_{//})^2 + \frac{3}{4} \left[h^2 + 4J\gamma \left(\frac{3}{4}J\gamma - 4J(1-\gamma) + h_{//} \right) \right] \\ \Delta_4^2 &= (+4J(1-\gamma) + h_{//})^2 + \frac{3}{4} \left[h^2 + 4J\gamma \left(\frac{3}{4}J\gamma - 4J(1-\gamma) - h_{//} \right) \right] \end{aligned} \right\}$$

Nous avons également représenté pour $H = 0$, le diagramme énergétique de ce niveau excité en fonction de l'anisotropie γ sur la figure III-15.

β - Etude au deuxième ordre en perturbation

On se limitera au niveau fondamental.

Les calculs longs et fastidieux ne sont pas présentés. On obtient alors après détermination des états propres au premier ordre du niveau fondamental $\{|S=0, S_z=0\rangle, |S=1, i=2,3,4\rangle$ et ceux du premier niveau excité $\{|i, \overset{S}{AS}\rangle, i^Z = -2, -1, 1, 2\}$ les expressions suivantes :

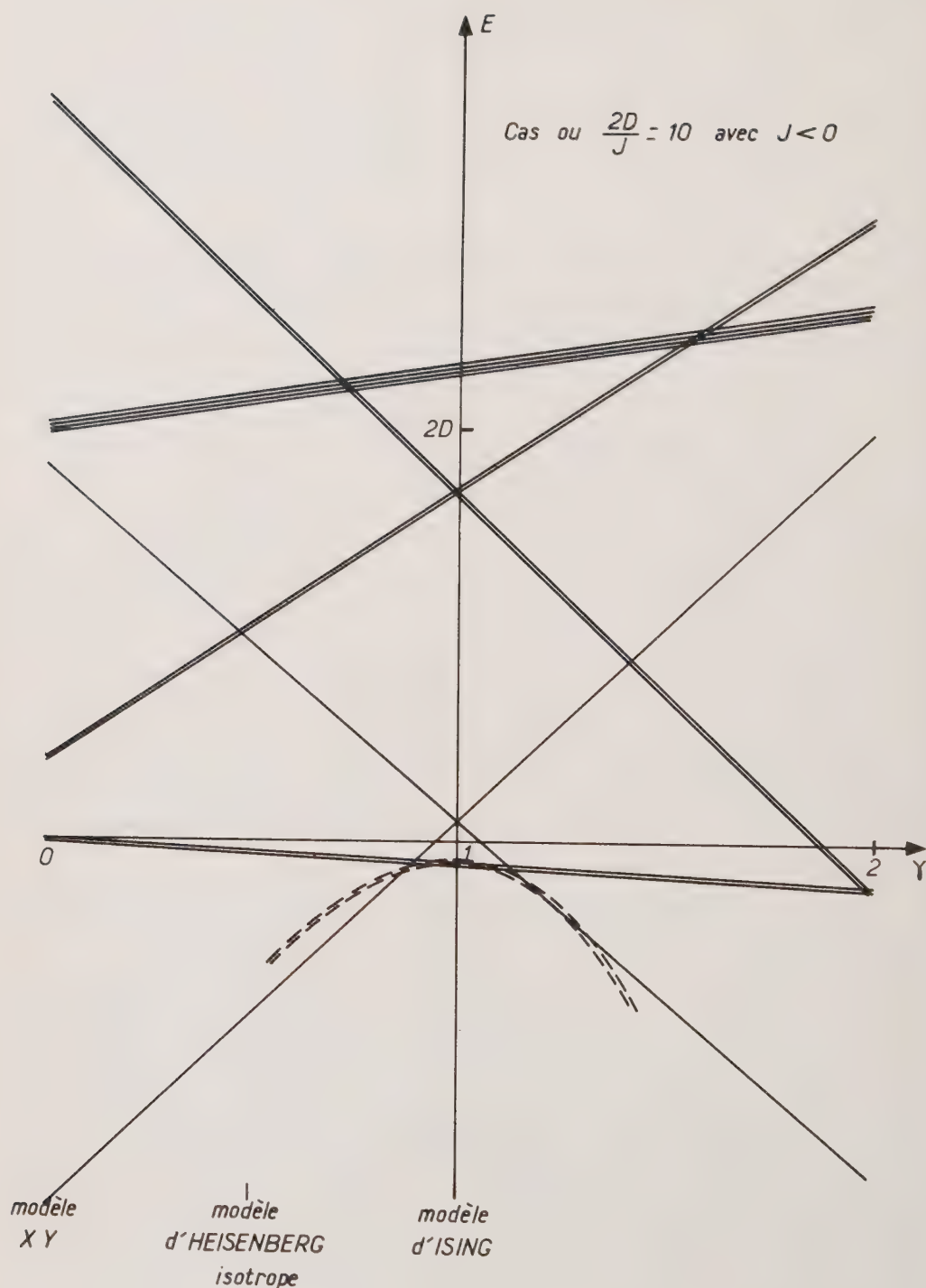


Figure III-15 : Diagramme des états d'énergie du niveau fondamental et du premier niveau excité en fonction du paramètre d'anisotropie γ défini dans l'hamiltonien de perturbation de type HEISENBERG anisotrope (Eq. III-39).

$$\begin{aligned}
 \lambda_1^{(2)} &= \sum_i \frac{|\langle i, AS | \mathcal{H}_1 | S = 0, S_z = 0 \rangle|^2}{\frac{J\gamma}{2} + 9J(1-\gamma) - (2D + \lambda_i^{(1)})} \\
 \lambda_2^{(2)} &= \sum_i \frac{|\langle i, S | \mathcal{H}_1 | S = 1, 2 \rangle|^2}{-\frac{J\gamma}{2} + h - \frac{9h^2}{2J(10\gamma-9)} - (2D + \lambda_i^{(1)})} \\
 \lambda_3^{(2)} &= \sum_i \frac{|\langle i, S | \mathcal{H}_1 | S = 1, 3 \rangle|^2}{-\frac{J\gamma}{2} - h - \frac{9h^2}{2J(10\gamma-9)} - (2D + \lambda_i^{(1)})} \\
 \lambda_4^{(2)} &= \sum_i \frac{|\langle i, S | \mathcal{H}_1 | S = 1, 4 \rangle|^2}{\frac{J\gamma}{2} - 9J(1-\gamma) + \frac{9h^2}{J(10\gamma-9)} - (2D + \lambda_i^{(1)})}
 \end{aligned}
 \tag{III-48}$$

Nous ne donnerons pas les expressions des éléments de matrice dans le cas général et nous nous limiterons au cas où $H = 0$.

$$\begin{aligned}
 \lambda_1^{(2)} &= \lambda_4^{(2)} = 0 \\
 \lambda_2^{(2)} &= \lambda_3^{(2)} = - \frac{[2J(1-\gamma)]^2}{2D}
 \end{aligned}
 \quad \left. \begin{aligned} 2D &= 20 \text{ K} \\ J &= 2 \text{ K} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \lambda^{(2)} \sim 30(1-\gamma)^2$$

[III-49]

Pour une valeur de $\frac{2D}{J} = 10$ avec $2D = 20 \text{ K}$, on obtient $\lambda^{(2)} \sim 30(1-\gamma)^2$. Cette perturbation au second ordre n'est donc pas négligeable (voir courbes en traits pointillés sur la figure III-15).

γ - Conclusion

Ce calcul général permet de retrouver les résultats acquis dans différents cas particuliers indiqués sur la figure III-15, et notamment ceux trouvés au précédent paragraphe dans le cas du modèle d'ISING. On peut aisément vérifier que les valeurs des différents états d'énergie du modèle du dimère présentées dans le tableau III-4 sont confirmées pour le cas particulier où $\gamma = 1$.

3 - CALCUL DES PROPRIETES PHYSIQUES

Nous nous sommes intéressés à la chaleur spécifique et au magnétisme, deux propriétés à l'équilibre thermodynamique que l'on peut expliciter aisément en thermodynamique statistique (voir première partie). A partir de la fonction de partition du système, on obtient :

- pour la chaleur spécifique (C_v) :

$$\frac{C_v}{Nk} = 2T \frac{\partial}{\partial T} \left[\text{Log} \sum_r g_r \exp \left(\frac{E_r}{kT} \right) \right] + T^2 \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\text{Log} \sum_r g_r \exp \left(\frac{E_r}{kT} \right) \right] \quad [\text{III-50}]$$

- pour la magnétisation (M) :

$$\frac{M}{N} = \frac{- \sum_r g_r \frac{\partial E_r}{\partial H} \exp \left(- \frac{E_r}{kT} \right)}{\sum_r g_r \exp \left(- \frac{E_r}{kT} \right)} \quad [\text{III-51}]$$

où : N est le nombre de particules

E_r est l'état d'énergie r de degré de dégénérescence g_r .

Examinons chacune de ces propriétés dans le cadre du modèle étudié et en considérant une distribution statistique des monocristaux formant l'échantillon polycristallin.

a - Magnétisme

- Approximation des champs faibles

Dans ce cas-là, on peut définir une susceptibilité paramagnétique χ_p telle que :

$$\chi_p = \left(\frac{M}{H} \right)_{H \rightarrow 0} \quad [\text{III-52}]$$

Les états d'énergie du système peuvent être exprimés en fonction du champ magnétique en utilisant la théorie des perturbations :

$$E_r = E_r^{(0)} + H E_r^{(1)} + H^2 E_r^{(2)} + \dots \quad [\text{III-53}]$$

Dans ces conditions, on arrive à l'équation de LANGEVIN-DEBYE $\{^{30}\}$:

$$\frac{\chi_p}{N} = \frac{\sum_r \left\{ \frac{(E_r^{(1)})^2}{kT} - 2E_r^{(2)} \right\} g_r \exp \left(- \frac{E_r^{(0)}}{kT} \right)}{\sum_r g_r \exp \left(- \frac{E_r^{(0)}}{kT} \right)} \quad [\text{III-54}]$$

Dans le cadre du modèle du dimère, on peut calculer la susceptibilité paramagnétique moyenne en se souvenant que c'est une grandeur tensorielle du deuxième ordre :

$$\bar{\chi}_p = \frac{1}{3} (2 \chi_{\perp} + \chi_{\parallel}) \quad [\text{III-55}]$$

$\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$ sont les composantes correspondant aux états d'énergie définis lorsque le champ magnétique est parallèle et perpendiculaire à l'axe du dimère.

- Calcul de la magnétisation dans le cas général

Nous sommes en présence d'une distribution statistique avec symétrie axiale de chaque dimère dont la position sera définie par l'angle θ fait entre l'axe Oz et le champ magnétique.

La magnétisation $M(\theta)$ associée à chaque dimère dépend de cet angle, et le résultat global sera la valeur intégrée sur la demi-sphère positive par rapport à la direction de H. Il vient :

$$M = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} M(\theta) \sin \theta d\theta \quad [\text{III-56}]$$

avec :

$$\frac{M(\theta)}{N} = \frac{\sum_r g_r \frac{\partial E_r(\theta)}{\partial H} \exp \left(- \frac{E_r(\theta)}{kT} \right)}{\sum_r g_r \exp \left(- \frac{E_r(\theta)}{kT} \right)}$$

Il faut donc connaître les états d'énergie $E_r(\theta)$ pour toutes les orientations possibles et intégrer de 0 à π .

b - Chaleur spécifique

- En l'absence de champ magnétique

C'est un simple modèle de type SCHOTTKY habituel qui est à considérer (Cf première partie - Rappels théoriques).

- En présence de champ magnétique

La valeur des états d'énergie dépend de l'orientation; il faut alors intégrer sur toute la sphère de distribution des cristaux. Il vient :

$$C_p = \frac{1}{2} \int_0^\pi C_p(\theta) \sin \theta d\theta \quad [III-57]$$

avec, pour un angle θ donné :

$$\frac{C_p(\theta)}{Nk} = \left\{ \frac{\sum_r g_r \left(\frac{E_r(\theta)}{kT} \right)^2 \exp\left(-\frac{E_r(\theta)}{kT}\right)}{\sum_r g_r \exp\left(-\frac{E_r(\theta)}{kT}\right)} - \frac{\left[\sum_r g_r \frac{E_r(\theta)}{kT} \exp\left(-\frac{E_r(\theta)}{kT}\right) \right]^2}{\left[\sum_r g_r \exp\left(-\frac{E_r(\theta)}{kT}\right) \right]^2} \right\} \quad [III-58]$$

C'est un calcul analogue à celui de la magnétisation qu'il faut effectuer.

4 - DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ECHANGE A PARTIR DE LA CHALEUR SPECIFIQUE ET DE LA SUSCEPTIBILITE PARAMAGNETIQUE A FAIBLE CHAMP MAGNETIQUE

Nous allons utiliser le modèle du dimère proposé pour rendre compte des résultats expérimentaux obtenus aux très basses températures.

Nous avons mesuré le paramagnétisme moyen de l'hémine entre 4,2 et 0,1 K sans déterminer l'anisotropie présente (Figure III-9) et la chaleur spécifique jusqu'à 1,2 K sans complètement décrire l'anomalie révélée par ces expériences (Figure III-11). Aussi, nous est-il apparu plus judicieux, dans un premier temps, de traiter le modèle du dimère dans l'approximation du modèle d'ISING. Avec un seul paramètre J caractérisant l'énergie d'échange, il nous est possible de trouver un paramétrage. Dans un deuxième temps, nous examinerons comment l'utilisation du modèle d'HEISENBERG anisotrope avec un second paramètre γ nous permet de mieux rendre compte des faits expérimentaux. L'analyse et la comparaison de ces résultats nous permettront alors de dégager le meilleur modèle pour interpréter les expériences réalisées en présence d'un champ magnétique élevé.

a - Application du modèle d'ISING

- Variation thermique du paramagnétisme

Le choix fondamental est celui du signe de l'énergie d'échange :

● Si celle-ci est positive, l'interaction est de type ferromagnétique avec un état fondamental paramagnétique (voir Figure III-14). Le paramagnétisme doit toujours croître quand la température diminue.

● Si elle est négative l'interaction est de type antiferromagnétique avec un état fondamental diamagnétique (il faut inverser les couples d'états à + et - J/2 d'énergie à champ nul sur la figure III-14). Le paramagnétisme observé doit disparaître à basse température. En fait il tend vers une valeur constante ainsi que nous allons le montrer.

A partir des formules générales rappelées dans le dernier paragraphe (Cf équation III-54 et tableau III-4), on peut expliciter la susceptibilité paramagnétique à champ faible (Cf équation III-59 ci-contre).

Il faut alors remarquer que si $J < 0$ et lorsque la température tend vers zéro, la susceptibilité perpendiculaire tend vers une valeur constante liée à l'existence de terme du deuxième ordre proportionnel à H^2 dans notre calcul en perturbation.

$$\chi_1^0 = - \frac{9N}{J} (g\mu_B)^2 \quad [\text{III-60}]$$

Pour choisir le signe de J, il faut se référer à l'expérience. La variation thermique du paramagnétisme montre que la susceptibilité croît sans présenter de plateau dans le domaine considéré (Figure III-9).

Nous avons donc décidé, après quelques essais de paramétrage, de prendre J positif. La susceptibilité paramagnétique moyenne ($\bar{\chi} = \frac{2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel}}{3}$) a été calculée pour différentes valeurs de l'énergie d'échange. L'accord le plus satisfaisant est présenté sur la figure III-16. La courbe théorique présente une croissance plus rapide que ne l'indiquent les points expérimentaux ; nous obtenons un accord qualitatif pour la valeur $J/k \approx 1,60$ K.

- Variation thermique de la chaleur spécifique

Les résultats expérimentaux ont mis en évidence une anomalie de SCHOTTKY avec deux maxima (voir fig. III-11); celui observé

$$\chi_{//} = \frac{Nk}{T} \frac{2 \left(\frac{g\mu_B}{k} \right)^2 \exp \left(+ \frac{J}{2kT} \right) + 4 \left(\frac{g\mu_B}{k} \right)^2 \exp \left(- \frac{2D - 3J/2}{kT} \right) + 4 \left(\frac{g\mu_B}{k} \right)^2 \exp \left(- \frac{2D + 3J/2}{kT} \right)}{2 \exp \left(\frac{J}{2kT} \right) + 2 \exp \left(- \frac{J}{2kT} \right) + 4 \exp \left(- \frac{2D - 3J/2}{kT} \right) + 4 \exp \left(- \frac{2D + 3J/2}{kT} \right)}$$

$$\chi_{\perp} = \frac{Nk}{T} \frac{\frac{18T}{Jk} \left(g\mu_B \right)^2 \exp \left(+ \frac{J}{2kT} \right) - \frac{18T}{Jk} \left(g\mu_B \right)^2 \exp \left(- \frac{J}{2kT} \right) - \frac{6T}{Jk} \left(g\mu_B \right)^2 \exp \left(- \frac{2D + 3J/2}{kT} \right) + \frac{6T}{Jk} \left(g\mu_B \right)^2 \exp \left(- \frac{2D - 3J/2}{kT} \right)}{2 \exp \left(\frac{J}{2kT} \right) + 2 \exp \left(- \frac{J}{2kT} \right) + 4 \exp \left(- \frac{2D - 3J/2}{kT} \right) + 4 \exp \left(- \frac{2D + 3J/2}{kT} \right)}$$

[III-59]

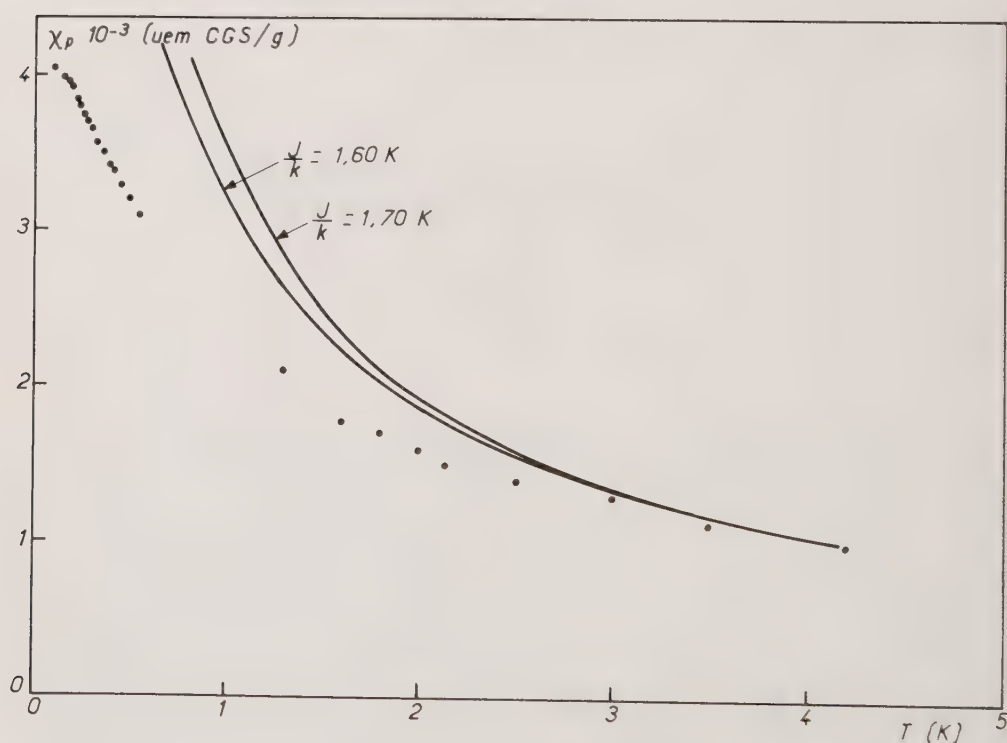


Figure III-16 : Paramétrage de la variation thermique du paramagnétisme de l'hème aux très basses températures par le modèle d'Heisenberg.

à haute température est lié au champ cristallin, et dépend des paramètres D , celui observé au-dessous de 2 K rend compte de l'énergie d'échange J entre noyaux porphyriniques.

Nous avons fait un calcul global à partir de l'expression générale (équation III-50) en prenant le modèle du dimère dans l'approximation à l'ordre zéro pour l'ensemble des niveaux d'énergie (voir figure III-13) et en tenant compte de l'effet de J pour le niveau fondamental et le premier niveau occupé (voir figure III-14) : les états d'énergie sont groupés à $\pm J/2$ et $\pm 3J/2$ respectivement en l'absence de champ magnétique).

Nous avons essayé de paramétrer la variation thermique de chaleur spécifique de l'hémine entre 1 et 10 K en enlevant la contribution de l'anomalie de SCHOTTKY à la valeur expérimentale afin de trouver la contribution de DEBYE proportionnelle au cube de la température (figure III-17). Le résultat obtenu n'est pas très satisfaisant mais il faut remarquer que la contribution de DEBYE est de plus en plus faible lorsque la température diminue et la différence obtenue devient de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale : le meilleur paramétrage est obtenu pour $J/k = 1,444$ K valeur assez proche de celle trouvée en magnétisme ($J/k = 1,60$ K).

On peut alors examiner la variation thermique en coordonnées normales (figure III-18).

L'anomalie de SCHOTTKY calculée avec $2D/k = 20$ K et $J/k = 1,444$ K a été reportée et enlevée de la chaleur spécifique expérimentale. La meilleure température de DEBYE θ_D a été déterminée dans le cas où l'on suppose un ou deux vibreurs indépendants. L'accord n'est pas totalement bon : dès 10 K il y a un écart significatif entre les valeurs théoriques et expérimentales.

- Conclusion

L'approximation utilisée, modèle d'interaction de type ISING, donne un résultat assez satisfaisant seulement. Nous allons donc essayer le modèle général proposé dans la partie théorique en nous servant des valeurs de J et θ_D déterminés lors de cette première approche.

b - Application du modèle d'HEISENBERG anisotrope

A partir de nos données expérimentales, il s'est avéré délicat de trouver un couple de paramètres (J, γ) convenable. Nous avons cherché des valeurs de $J \approx 1,5$ K et toujours positives avec $\gamma \approx 1$ en paramétrant conjointement la susceptibilité paramagnétique et la chaleur spécifique.

$$\chi_{II} = \frac{Nk \left(\frac{q_{II}^H}{k} \right)^2}{\left\{ \exp \left[\frac{\frac{J\gamma}{2kT}}{2kT} \right] + \exp \left[-\frac{\frac{J\gamma}{2kT}}{2kT} \right] \operatorname{ch} \left[\frac{\frac{9J(1-\gamma)}{kT}}{kT} \right] + 2 \exp \left[-\frac{2D}{kT} \right] \left[\exp \left[-\frac{3J\gamma}{2kT} \right] + \exp \left[\frac{3J\gamma}{2kT} \right] \operatorname{ch} \left[\frac{8J(1-\gamma)}{kT} \right] \right] \right\}}$$

[III-61]

$$\chi_I = Nk \left\{ \frac{q_{II}^H}{k} \right\}_k^2 \left\{ \left[\frac{9k}{J(10\gamma-9)} \left[\exp \left(\frac{J\gamma}{2kT} \right) - \exp \left(-\frac{J\gamma}{2kT} + \frac{9J(1-\gamma)}{kT} \right) \right] - \frac{3}{4} \exp \left(-\frac{2D}{kT} \right) \left[\frac{h}{4J(1-\gamma)+3/2J\gamma} \left[\exp \left(-\frac{3J\gamma}{2kT} \right) - \exp \left(\frac{3J\gamma}{2kT} + \frac{8J(1-\gamma)}{kT} \right) \right] + \frac{k}{3/2J\gamma-4J(1-\gamma)} \left[\exp \left(-\frac{3J\gamma}{2kT} \right) - \exp \left(\frac{3J\gamma}{2kT} + \frac{8J(1-\gamma)}{kT} \right) \right] \right] \right] + \left[\exp \left(\frac{J\gamma}{2kT} \right) + \exp \left(-\frac{J\gamma}{2kT} \right) \operatorname{ch} \left[\frac{9J(1-\gamma)}{kT} \right] + 2 \exp \left(-\frac{2D}{kT} \right) \left[\exp \left(-\frac{3J\gamma}{2kT} \right) + \exp \left(\frac{3J\gamma}{2kT} \right) \operatorname{ch} \left[\frac{8J(1-\gamma)}{kT} \right] \right] \right] \right\}$$

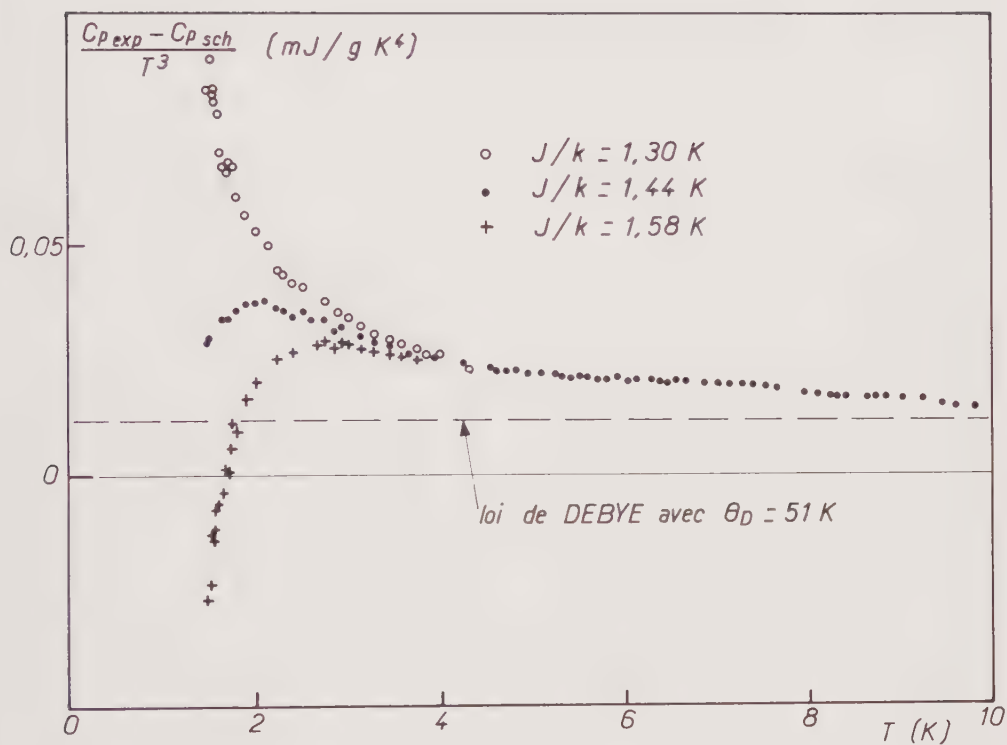


Figure III-17 : *Écart entre la chaleur spécifique expérimentale et la chaleur spécifique calculée en fonction de la température pour trois valeurs de J/k . La ligne horizontale représente la loi de Debye avec $\theta_D = 51 \text{ K}$.*

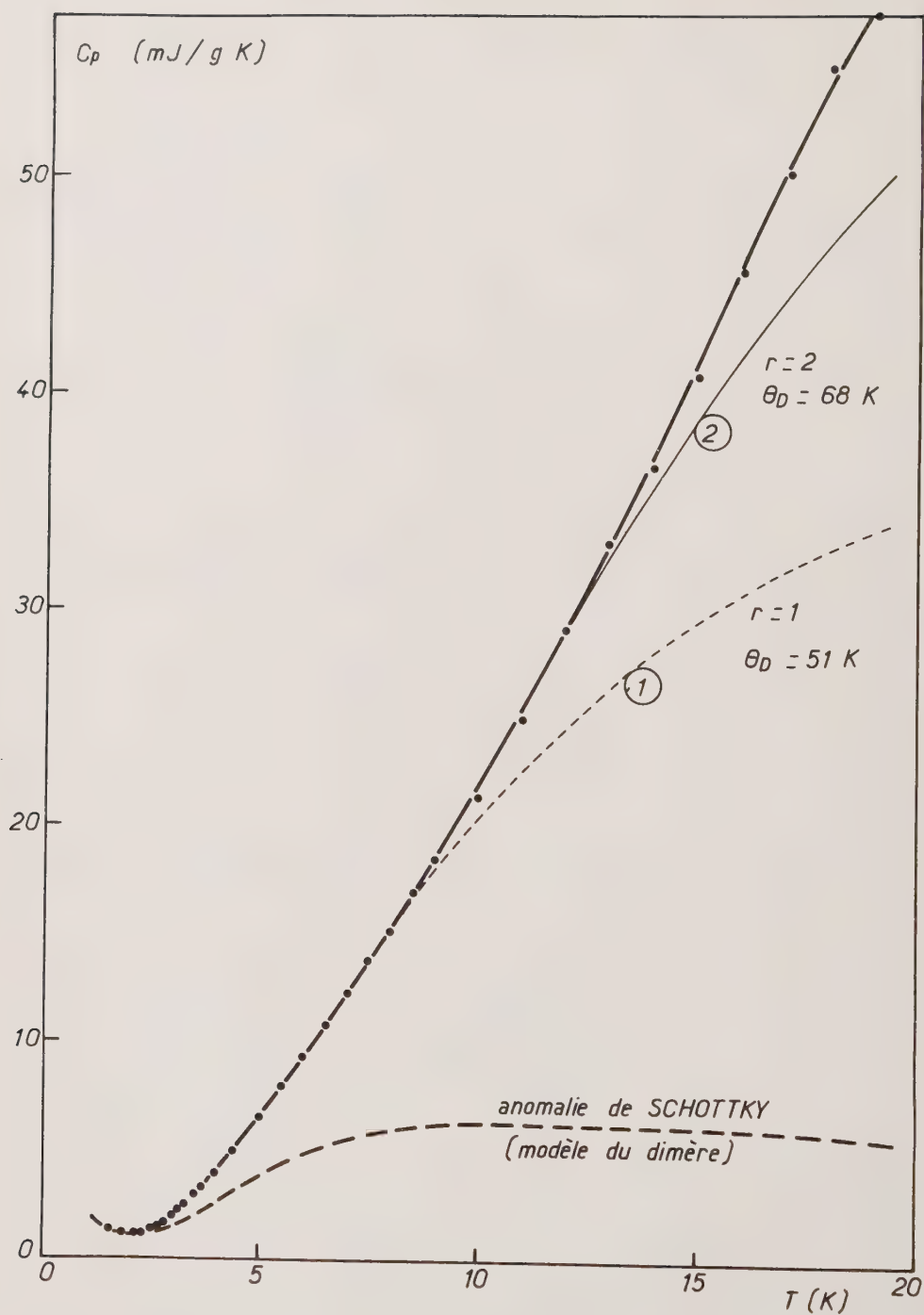


Figure III-18 : Décomposition de la chaleur spécifique de l'hémine en un terme de réseau et une anomalie de SCHOTTKY.
 1) Modèle de DEBYE ($r=1$)
 2) Modèle de KITAIGORODSKII ($r=2$) } + anomalie de SCHOTTKY

- Variation thermique du paramagnétisme

Le calcul statistique donne les résultats ci-contre.

On peut confirmer les résultats trouvés avec le modèle d'ISING en posant $\gamma=1$.

Nous avons entrepris divers essais de paramétrage qui ne nous ont pas conduit à une solution unique. L'influence du paramètre d'anisotropie est montrée sur la figure III-19 : à une température donnée quand γ croît le paramagnétisme diminue. J a une influence analogue mais plus faible. Nous avons donc conservé la valeur déjà estimée et ajusté γ .

Le résultat obtenu est satisfaisant, excepté aux très basses températures, pour $\gamma=1,05$ avec $J/k = 1,70$ K (Figure III-19).

- Variation thermique de la chaleur spécifique

Nous allons examiner l'anomalie de SCHOTTKY située aux plus basses températures. Pour ce faire, nous considérons, sur le plan expérimental, les valeurs de la chaleur spécifique de l'hémine après soustraction de la composante de DEBYE (en prenant $\theta_D = 51$ K) et sur le plan théorique la distribution des états d'énergie du niveau fondamental car les niveaux excités ne sont pas peuplés ($kT \ll 2D$). C'est un système à quatre états d'énergie (Figure III-20) dont nous pouvons calculer l'anomalie de SCHOTTKY correspondante.

Des deux paramètres considérés, γ le facteur d'anisotropie joue un rôle primordial ; nous avons donc choisi $J=1,70$ K et nous avons comparé les résultats expérimentaux et théoriques pour un jeu de valeurs de γ (Figure III-20).

L'accord est meilleur pour $\gamma = 1,08$ dans le domaine restreint $1,2 - 2$ K car il n'a pas été possible d'utiliser les résultats obtenus à plus basse température avec le réfrigérateur à dilution He^3/He^4 qui sont beaucoup trop imprécis (Cf Figure III-11).

A partir de ce résultat, nous avons calculé comme précédemment la chaleur spécifique de DEBYE en T^3 en employant le modèle du dimère qui prend en considération les deux premiers niveaux d'énergie perturbés par l'interaction d'échange de type HEISENBERG anisotrope (Figure III-21).

Les paramétrages montrent effectivement un accord satisfaisant pour les valeurs déjà sélectionnées de J et γ , compte tenu de la grande incertitude liée à ce mode de représentation aux plus basses températures. Cependant, le fait important est que l'on trouve toujours un excès de chaleur spécifique au-dessus de 4 K environ (voir partie hachurée de la figure III-21).

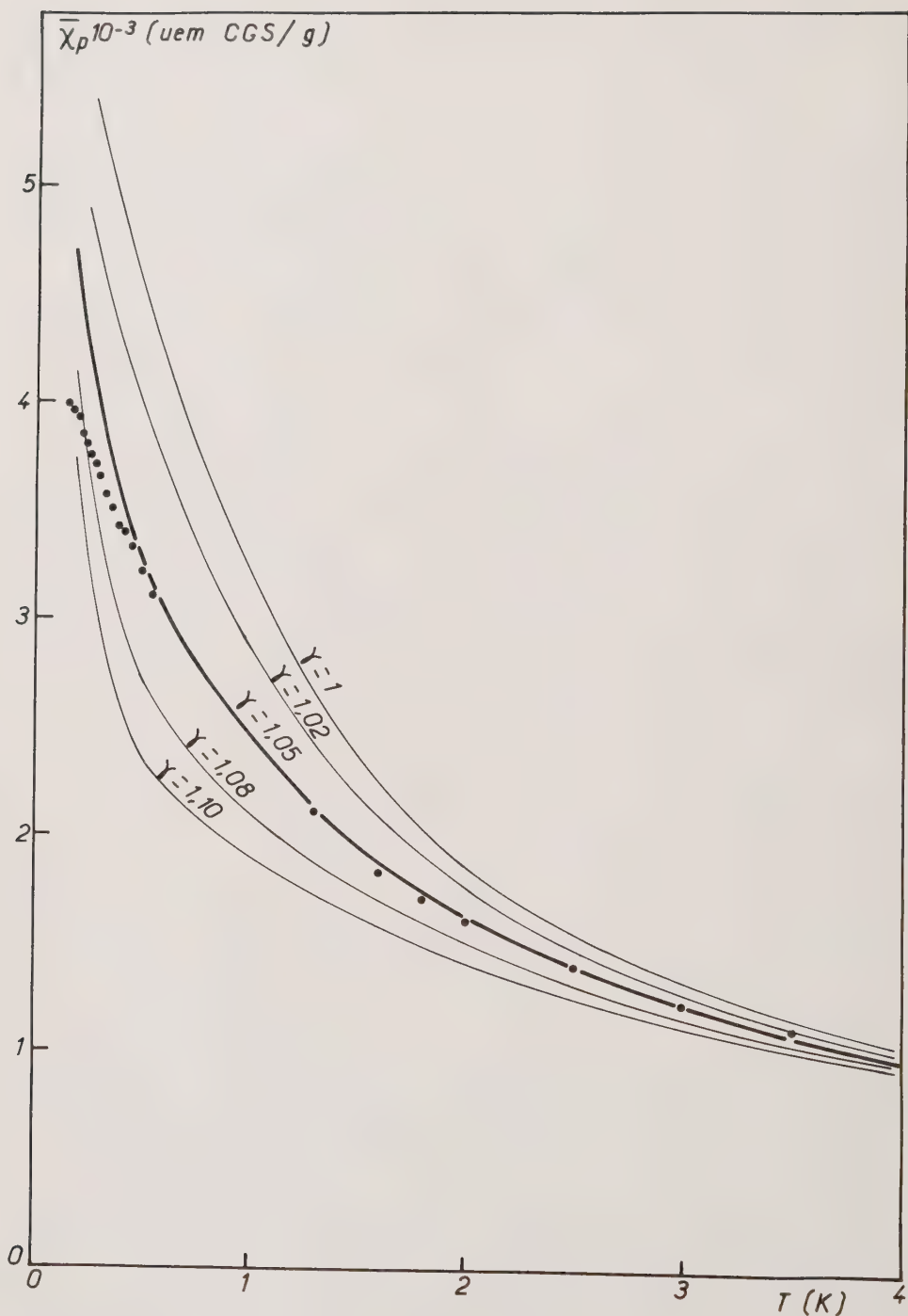


Figure III-19 : Paramétrage de la variation thermique du paramagnétisme de l'hémine avec le modèle d'HEISENBERG anisotrope. γ représente le facteur d'anisotropie.

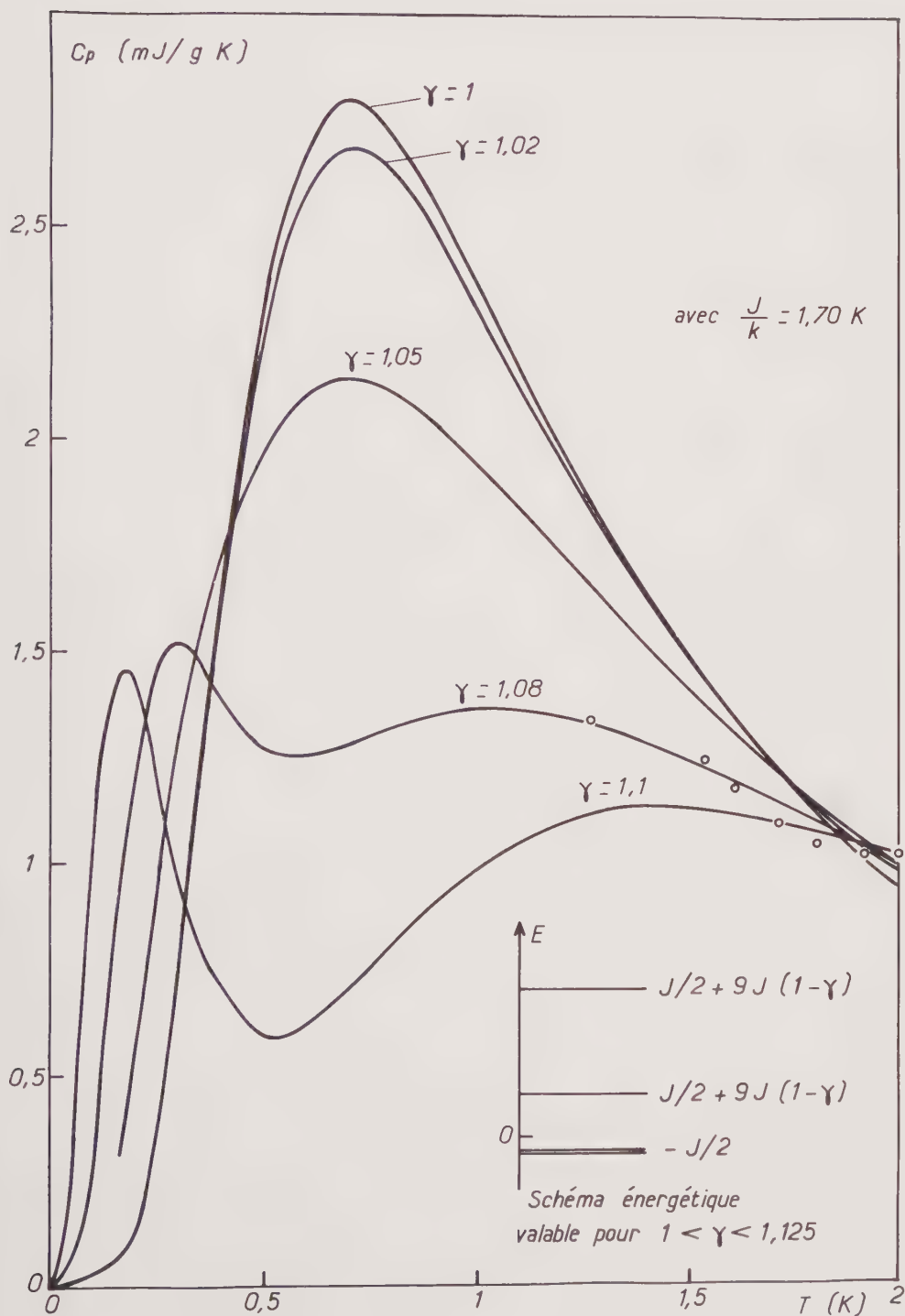


Figure III-20 : Paramétrage de l'anomalie de SCHOTTKY au-dessous de 2 K en ne tenant compte que des états d'énergie du niveau fondamental (modèle d'HEISENBERG).

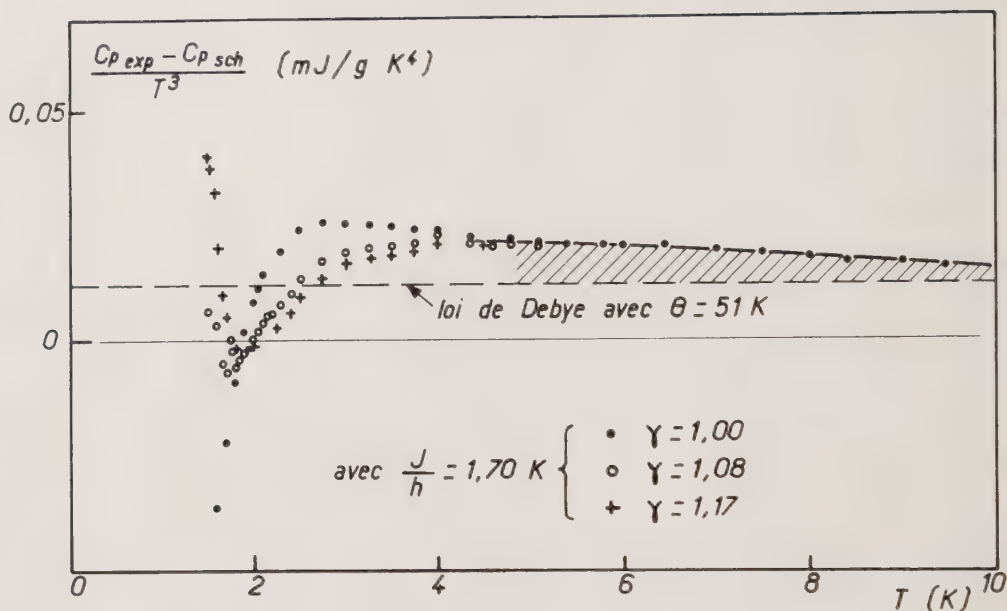


Figure III-21 : Variation thermique de la chaleur spécifique de l'hémine : la grandeur expérimentale est la somme d'un terme de réseau et d'une anomalie de SCHOTTKY dépendant de γ : leur différence divisée par T^3 est portée en fonction de la température pour évaluer le terme de DEBYE.

Cet excès de chaleur spécifique peut être lié à un état mal cristallisé de l'hémine ; des résultats analogues ont été trouvés chez des polymères plus ou moins amorphes {⁴⁵}.

c - Analyse et interprétation

Nous avons rassemblé dans le tableau III-5 les valeurs des paramètres :

T A B L E A U III-5

	Modèle d'ISING	Modèle d'HEISENBERG anisotrope
Chaleur spécifique	$\frac{J}{k} = 1,44 \text{ K}$ $\gamma \approx 1$	$\frac{J}{k} = 1,70 \text{ K}$ $\gamma = 1,08$
Paramagnétisme	$\frac{J}{k} \approx 1,50 - 1,60 \text{ K}$ $\gamma \approx 1$	$\frac{J}{k} = 1,70 \text{ K}$ $\gamma = 1,05$

Les résultats trouvés sont cohérents en dépit d'une incertitude liée aux résultats expérimentaux présentés comme nous l'avons souligné dans l'introduction de cette partie. Le paramètre d'anisotropie de l'hamiltonien d'interaction est voisin de 1. Le modèle d'ISING est donc une bonne approximation pour rendre compte de cette interaction dans le cadre du modèle du dimère présenté (Figure III-14).

Nous pouvons comparer ces valeurs avec celles données par NEIHEISEL, IMES et PRATT {⁴²} qui ont étudié le chlorure de tétraphénylporphyrine cristallisant dans le système quadratique. Dans ce composé, la distance minimale entre certains atomes de fer est de 9,05 Å et ils sont séparés par deux atomes de chlore. Un mécanisme de super-échange se produit dont ils rendent compte par un hamiltonien d'HEISENBERG anisotrope dont les paramètres sont $J/k = 0,125 \text{ K}$ et $\gamma = 1,6$. Dans l'hémine où la distance Fe-Fe est de 6,665 Å (à 295 K) il est normal de trouver un couplage ferromagnétique de même signe s'il intervient grâce au même mécanisme mais beaucoup plus grand car il croît quand la distance diminue. Il est bien connu, en effet, que l'effet d'échange varie de manière exponentielle avec la

distance inter-atomique.

Nous pouvons donc prévoir que dans le cas de la ferri-hémoglobine où la distance entre les hèmes est de l'ordre de 30 Å (voir figure III-11), cette énergie de couplage sera négligeable.

5 - COMPORTEMENT DE LA MAGNETISATION EN FONCTION DU CHAMP MAGNETIQUE

a - Calcul de la magnétisation

Nous reprenons l'équation générale de la magnétisation [éq. III-56]. Pour faire ce calcul, il faut fixer les valeurs des états d'énergie en fonction de l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique appliqué $E_r(\theta, H)$. Les valeurs obtenues avec le modèle d'ISING sont rassemblées dans le tableau III-4 pour l'état fondamental et le premier état excité. Pour rendre compte de la magnétisation en champ fort, il est nécessaire de tenir compte de tous les états d'énergie tels qu'ils sont décrits sur la figure III-13. Donc, en plus des 12 premiers niveaux d'énergie déjà considérés, nous avons introduit la dépendance en fonction de H et de θ pour les 24 niveaux supérieurs en utilisant les résultats connus dans le cas du monomère d'un noyau porphyrinique (Cf. paragraphe A-II-2, figure III-6 et tableau III-1).

La seule difficulté de ce calcul est l'évaluation de la dérivée $\partial E_r(\theta, H) / \partial H$ pour les niveaux d'énergie de l'état fondamental car trois de ces niveaux n'ont pas de solution analytique mais sont solutions de l'équation séculaire. Nous avons été conduit à confondre la dérivée avec le rapport $\Delta E / \Delta H$, $\Delta H / H$ étant de l'ordre de 10^{-8} . Un essai sur un modèle connu a montré que cette méthode de calcul fournissait un bon résultat.

Dans ce développement, les variables sont l'énergie magnétique $E_H = g\mu_B H$ et l'énergie thermique kT ; les paramètres du modèle sont l'énergie du champ cristallin $2D$, l'énergie d'échange J et le nombre de niveaux d'énergie pris en considération $N < 36$.

Tous les calculs ont été faits en exprimant les énergies en électron-volts et la magnétisation en u.e.m. C.G.S./g. ou par mole ($M = 1304$).

b - Influence de chaque paramètre

Nous avons vérifié la validité de notre modèle en examinant le comportement de la magnétisation à la saturation. En effet, lorsque l'énergie magnétique est supérieure à l'énergie thermique la valeur limite de la magnétisation doit être

égale à :

$$M_o = N \mu_B g_J \cdot J \quad [III-62]$$

où : N est le nombre d'Avogadro

$J = L + S$ nombre quantique total lié au moment orbital L et au spin S $\{^{24}\}$.

Il est facile de calculer M_o ; pour une valeur du spin $S = 1/2$ ou $5/2$ avec $g_J = 2$ il vient $M_o(1/2) = 21,08$ et $M_o(5/2) = 42,86$ en u.e.m. C.G.S./g. Nous avons examiné l'influence des paramètres $2D$ et N . L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau III-6.

T A B L E A U III-6

Etude de la valeur de saturation de la magnétisation

PARAMETRE	MAGNETISATION	
	M (calculé*) (en u.e.m. C.G.S.)	M_o (théorique)
1) $2D = 0, J = 0$		
4	21,10	21,08
$n = 12$	22,09	-
36	28,38	28,60
2) $2D = 20K, J = 0$		
4	21,10	
$n = 12$	21,10	21,08
36	21,10	

* Ces valeurs sont calculées pour $H = 80$ kgauss et $T = 1,2$ K

Pour la compréhension des résultats présentés, quelques remarques doivent être faites :

- La valeur théorique pour un ensemble de spins $S = \frac{1}{2}$ est trouvée lorsque nous considérons soit le niveau fondamental seul avec $n = 4$ ($M_s = \pm 1/2$) en l'absence de champ cristallin, soit l'ensembl^s des niveaux en présence du champ de ligandes car au voisinage du zéro absolu seul le niveau fondamental est peuplé.

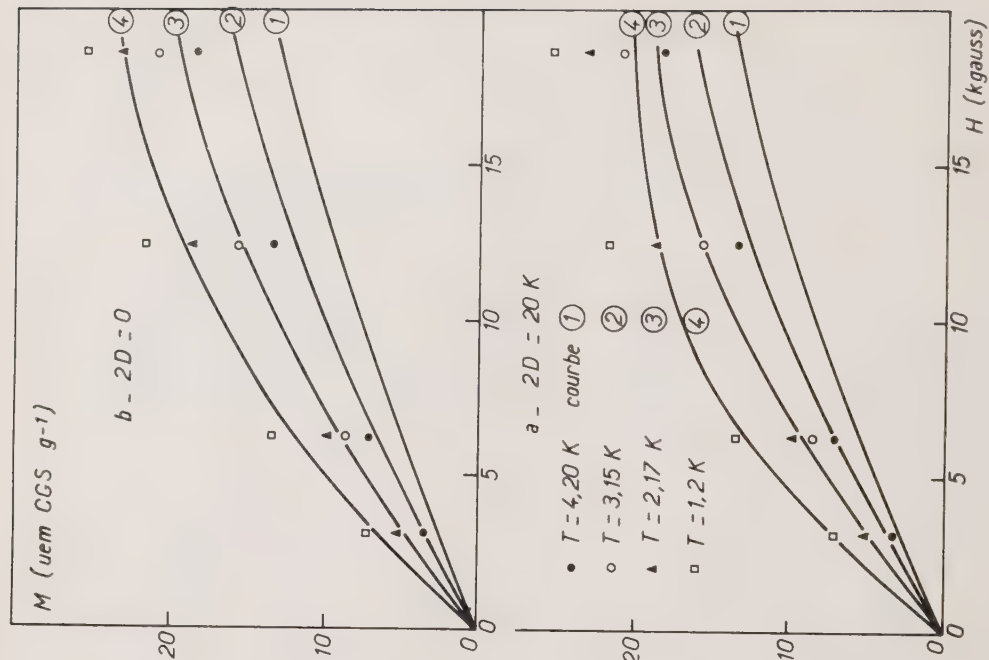


Figure III-23 : Paramagnétique de l'évolution de la magnétisation en fonction du champ magnétique pour deux valeurs du paramètre cristallin.

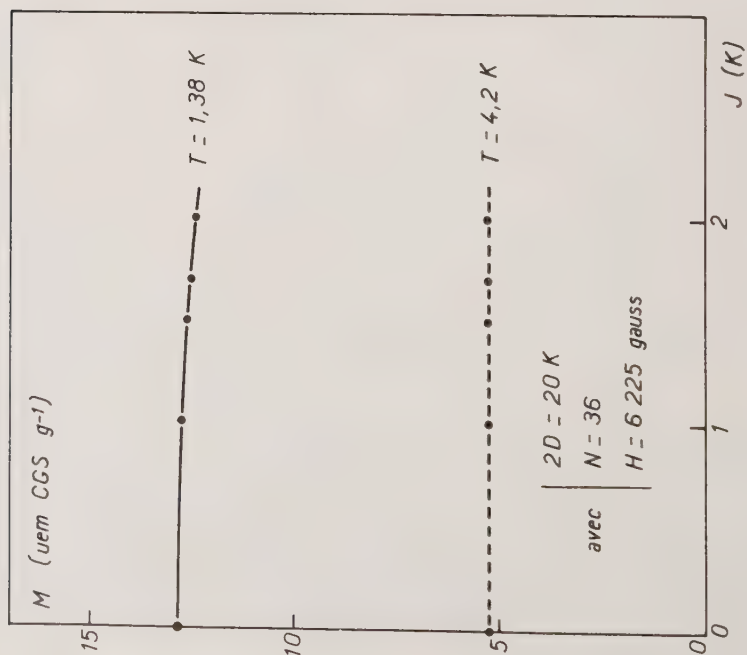


Figure III-22 : Influence de la valeur de l'énergie d'échange sur la valeur de la magnétisation isotherme dans le modèle du dimère (modèle d'ISING).

- La valeur théorique pour un ensemble de spins $S = \frac{5}{2}$ est trouvée avec $N = 36$ mais pondérée d'un facteur $2/3$ car le facteur g est nul en dehors du plan porphyrinique : dans le cas où $n = 12$ une valeur intermédiaire est trouvée, sans signification physique précise car il y a un mélange d'états d'énergies avec $M_S = \pm 1/2$ et $\pm 3/2$.

Nous avons également examiné l'influence de l'énergie d'échange J définie dans le cas d'un modèle d'ISING. L'influence de ce paramètre ne doit apparaître que tant que les énergies mises en jeu, qu'elles soient thermique ou magnétique, ne sont pas supérieures à l'énergie d'échange : nous avons vérifié cet argument pour un jeu de paramètre défini (Figure III-22).

c - Paramétrage des résultats expérimentaux

Avec le jeu de paramètres déjà déterminés : $2D = 20$ K, $J = 1,6$ K et $n = 36$, nous avons calculé les valeurs de la magnétisation en fonction du champ magnétique appliqué. Sur la figure III-23 la comparaison entre le calcul et l'expérience est présentée ; nous avons limité la valeur du champ magnétique appliqué à 20 kgauss car notre modèle n'est pas valable à champ fort du fait de la valeur obtenue à saturation (voir tableau III-6). A titre de comparaison, nous avons également fait le calcul en l'absence de champ cristallin pour montrer que l'accord est plus satisfaisant à champ élevé. Le résultat essentiel est le bon paramétrage obtenu aux plus basses températures et en présence d'un champ magnétique faible. Nous confirmons ainsi le paramétrage de la variation thermique du paramagnétisme présenté au paragraphe précédent (Figure III-16). Cependant, notre modèle n'est pas apte à rendre compte du comportement de la magnétisation à champ fort car il suppose que l'énergie magnétique est toujours faible devant l'énergie du champ cristallin séparant les différents niveaux d'énergie. Cette hypothèse restrictive a été faite plus ou moins explicitement par la plupart des auteurs (Cf paragraphe A-III-3) à l'exception de HARRIS LOEW ^{34}. Cet auteur a fait un calcul théorique en supposant un mélange des états d'énergie du monomère induit par le champ magnétique. La prédiction théorique s'avère exacte dans un large domaine de champ magnétique (Figure III-24). Néanmoins, nous pouvons remarquer qu'à faible champ magnétique il existe un léger écart lié à la non considération d'un couplage magnétique entre monomères et qu'à fort champ magnétique les valeurs théoriques sont trop élevées. En effet, les données expérimentales plafonnent pour une valeur très voisine de celle donnée théoriquement ($M_0 = 28,6$ u.e.m. C.G.S./g.) ; ainsi le modèle de HARRIS-LOEW ^{34} n'apparaît pas non plus totalement satisfaisant.

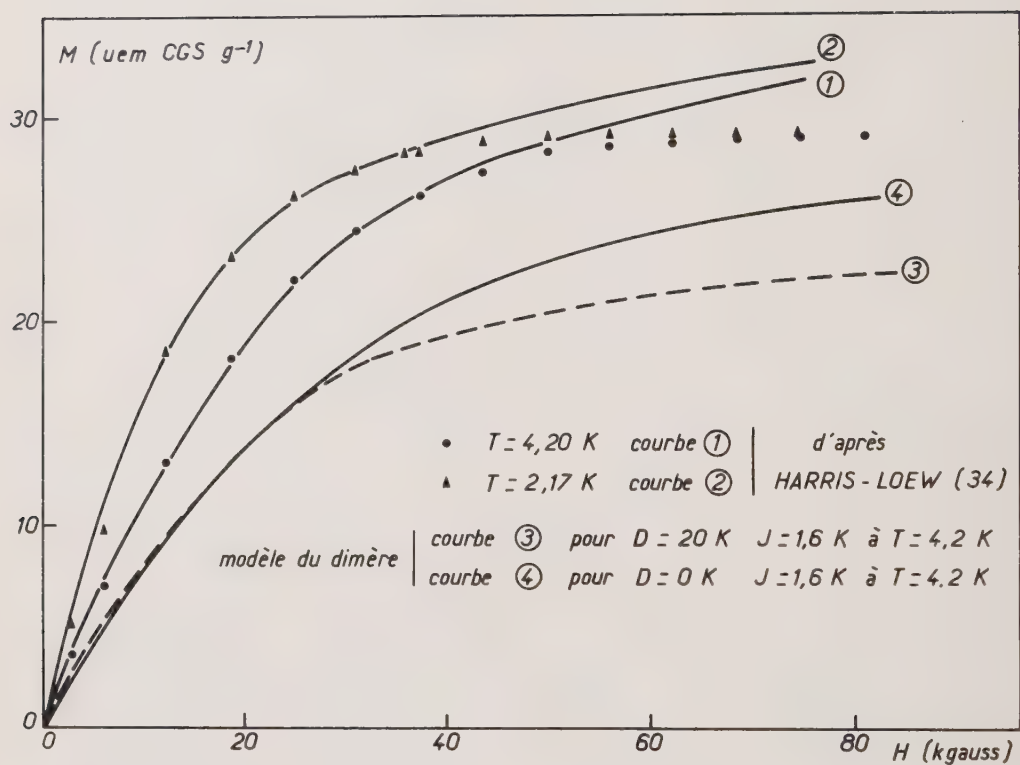


Figure III-24 : Evolution de la magnétisation de l'hémine : comparaison entre modèles théoriques et résultats expérimentaux.

6 - ANALYSE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE MAGNETIQUE

La chaleur spécifique magnétique est la différence entre les valeurs mesurées, à une température donnée, en présence et en l'absence d'un champ magnétique appliqué : $C_p(H) - C_p(0)$. Elle est donc directement déduite des résultats expérimentaux (Figures III-11 et III-12).

Les équations théoriques permettant de calculer cette grandeur ont été données (Cf. équation III-58) ; en ce qui concerne le modèle du dimère proposé, il suffit d'effectuer un calcul analogue à celui présenté au précédent paragraphe pour la magnétisation.

Nous avons donc fait le calcul numérique avec le jeu de paramètres déjà fixé, c'est-à-dire : $D = 20$ K, $J = 1,6$ K et 0 K et $N = 36$. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures III-25 et III-26.

- Dans le cas où l'interaction magnétique entre noyaux porphyriniques est négligée ($J=0$), on retrouve le modèle classique tel qu'il est utilisé au paragraphe suivant pour rendre compte de la chaleur spécifique magnétique dans les ferrihémoglobines (Cf. paragraphe C-II-1). L'accord entre théorie et expérience est assez satisfaisant pour les champs magnétiques élevés seulement.

- Dans le cas où l'interaction magnétique est prise en considération, nous constatons un meilleur accord entre le calcul et l'expérience pour les champs magnétiques de 10 et 20 kgauss mais pas d'amélioration pour les champs magnétiques élevés.

Il faut signaler que, dans ce cas, le calcul théorique donne une chaleur spécifique magnétique négative au-dessous de 2K environ qui est liée à l'existence de l'anomalie de type SCHOTTKY déjà mise en évidence.

Nous n'avons pas pu montrer un tel comportement qui aurait contribué à valider notre modèle.

En conclusion, comme dans le cas de la magnétisation le modèle théorique proposé est insuffisant lorsque l'énergie magnétique n'est plus faible devant l'agitation thermique. La comparaison théorie-expérience met en lumière un désaccord supérieur à l'incertitude expérimentale analogue à celui trouvé pour le comportement de la magnétisation. Il faudrait reprendre le modèle théorique proposé par HARRIS-LOEW ^{34} pour calculer la chaleur spécifique magnétique en présence d'un champ magnétique élevé.

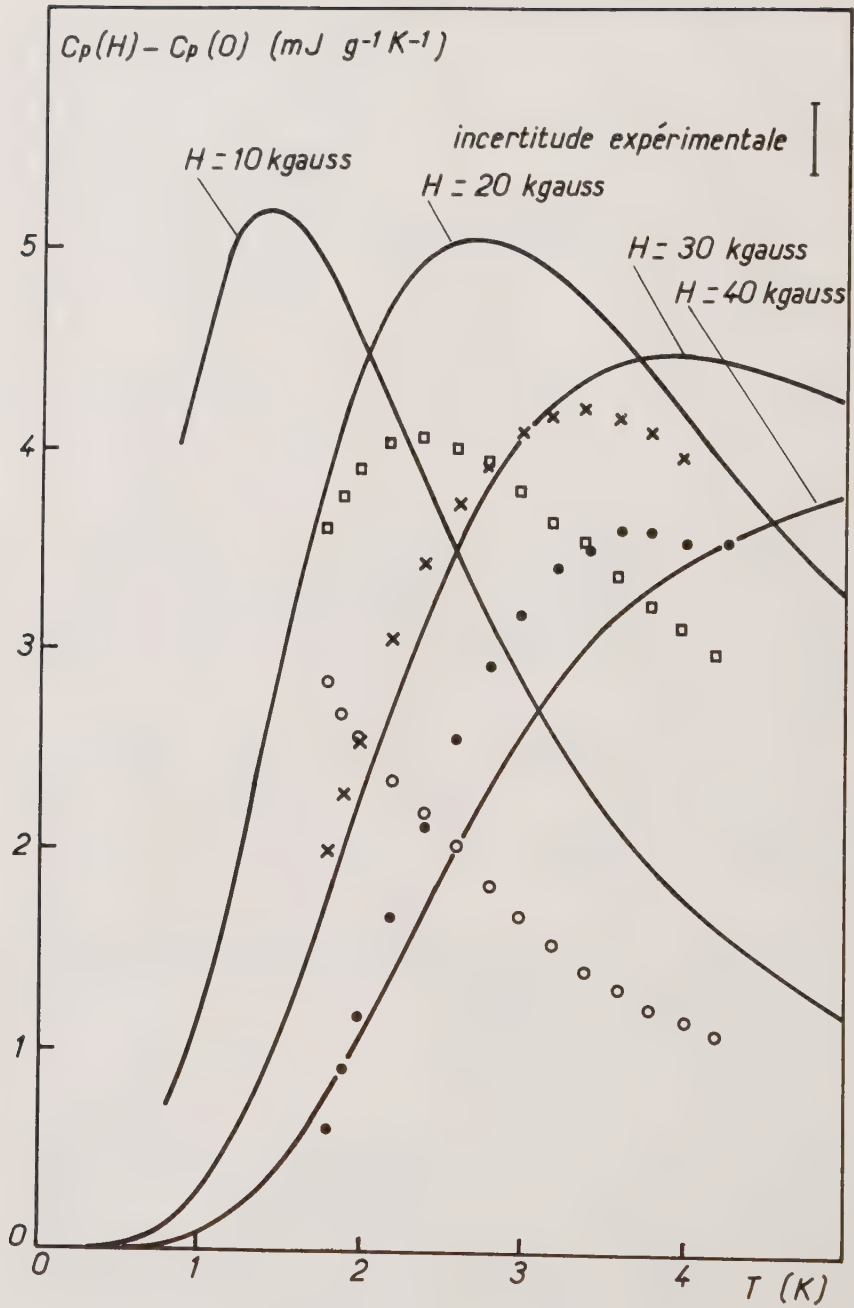


Figure III-25 : Analyse de la chaleur spécifique magnétique de l'hémine. ($J=0$).

○ $C_p(10 \text{ kGauss}) - C_p(0)$

□ $C_p(20 \text{ kGauss}) - C_p(0)$

× $C_p(30 \text{ kGauss}) - C_p(0)$

● $C_p(40 \text{ kGauss}) - C_p(0)$

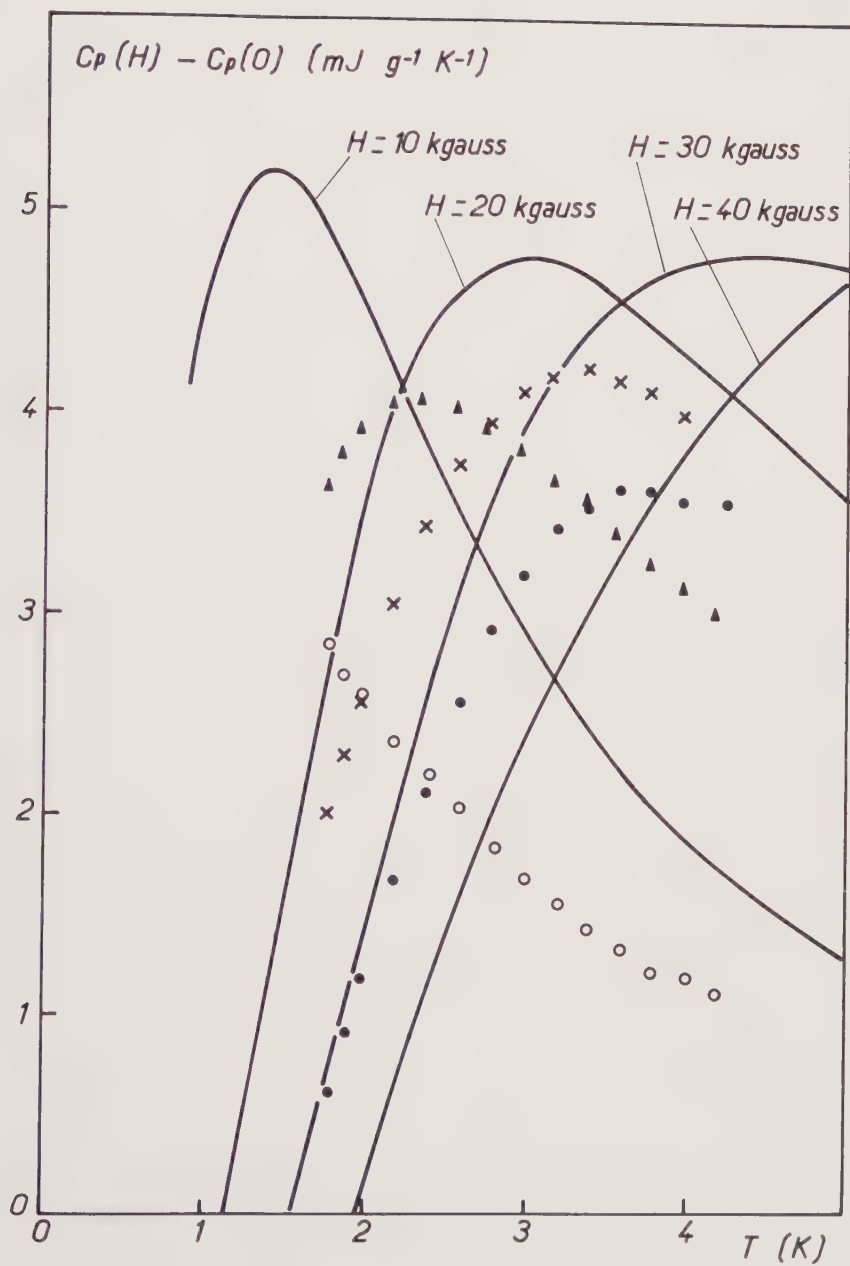


Figure III-26 : Analyse de la chaleur spécifique magnétique de l'hémine. ($J = 1,6 \text{ K}$).

o $C_p(10 \text{ kGauss}) - C_p(0)$
 x $C_p(30 \text{ kGauss}) - C_p(0)$

▲ $C_p(20 \text{ kGauss}) - C_p(0)$
 ● $C_p(40 \text{ kGauss}) - C_p(0)$

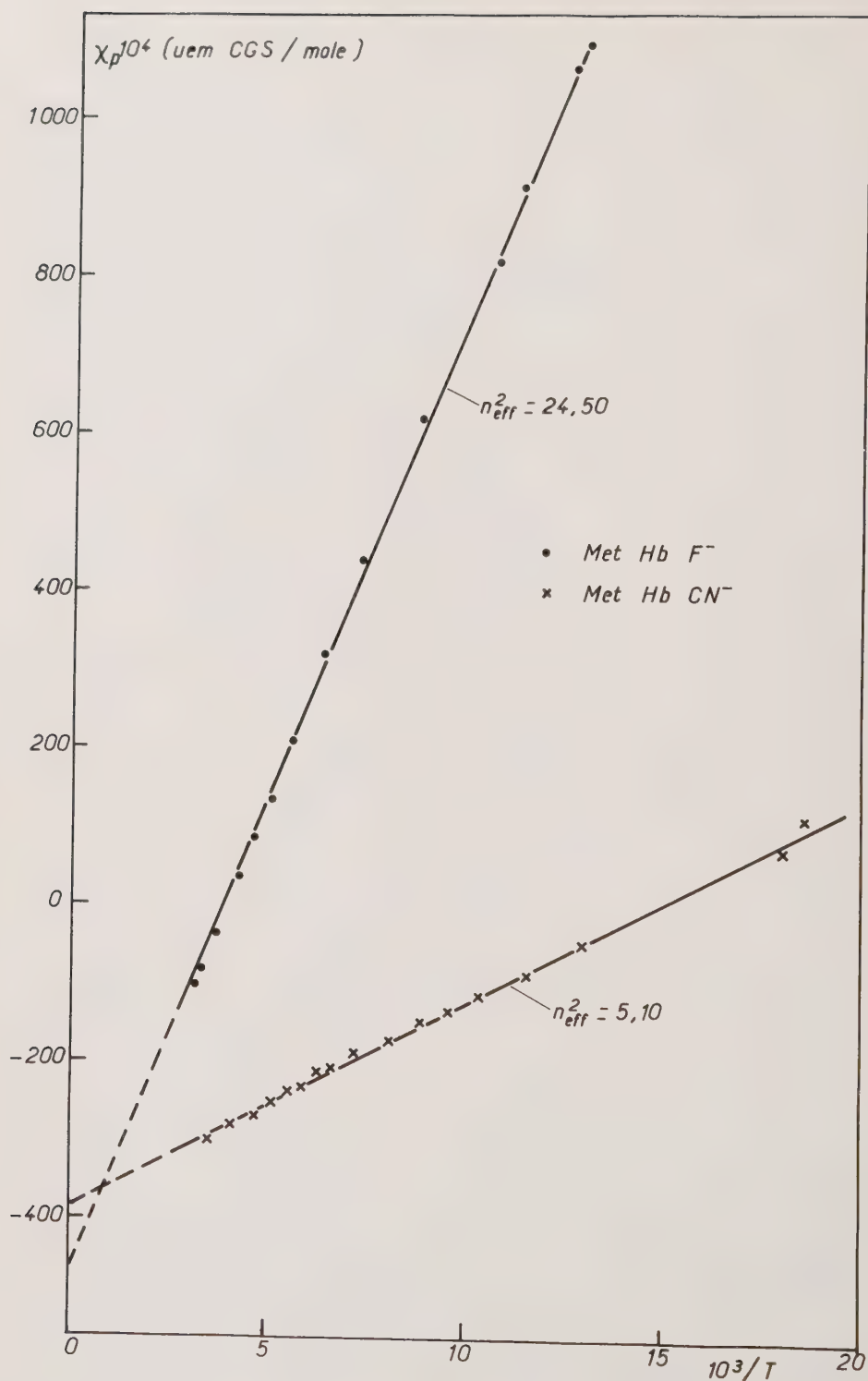


Figure III-27 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique des deux échantillons de méthémoglobines étudiés en chaleur spécifique : la pente p. donne la valeur du magnéton de BOHR effectif et l'ordonnée à l'origine la contribution diamagnétique (elle est sensiblement égale dans les deux cas et de l'ordre de $-0,6 \cdot 10^6$ uem CGS/g).

C - ETUDE DES FERRIHEMOGLOBINES

I - ETUDE EXPERIMENTALE

1 - PREPARATION ET CARACTERISATION

L'objectif est d'obtenir des composés de la méthémoglobine présentant des propriétés magnétiques proches des comportements caractéristiques à spin fort ($S=5/2$) et à spin faible ($S=1/2$).

Parmi les études sur les propriétés magnétiques de l'hémoglobine (ferri et ferro), la grande majorité porte sur des solutions gelées. Or, il nous est apparu que le passage d'une solution d'hémoglobine à un échantillon polycristallin, que ce soit par lyophilisation ou évaporation, altérerait grandement les propriétés magnétiques de l'échantillon. Nous avons donc été conduit à mettre au point des méthodes spécifiques de préparation.

Le produit de départ polycristallin provenant de la Société SIGMA Corporation est de la méthémoglobine de boeuf deux fois cristallisé. Les études de magnétisme que nous avons faites nous ont montré que son comportement était intermédiaire entre celui caractéristique d'un spin fort et celui d'un spin faible ($\approx 35\%$ de spin fort et 65% de spin faible).

Deux méthodes ont été retenues pour caractériser les produits finis : une méthode qualitative (R.P.E.) et une méthode quantitative (magnétisme statique à 77 K et à la température ambiante).

a - Préparation de la cyanométhémoglobine

Ce composé a été obtenu par lyophilisation à l'azote liquide d'une solution de méthémoglobine commerciale en présence d'un excès de cyanure de sodium (environ 50 mg de NaCN pour 5 g d'hémoglobine). Durant la descente en température, celle-ci est stabilisée vers -50°C pendant une heure : ce palier est nécessaire pour assurer la stabilité du produit final $\{^{10}\}$.

Le signal R.P.E. à la température de l'azote liquide ne montre pas la présence de raie de résonance centrée sur $g = 6$: il n'y a donc pas de composé à fort spin dans cet échantillon (Cf. tableau III-1). Les mesures de susceptibilité magnétique dans la gamme de températures $77\text{--}300\text{ K}$ confirment ce résultat : on trouve une variation thermique de χ_p (figure III-27) correspondant à un nombre de magnétons de BOHR effectifs $n_e^2 = 5$, valeur donnée maintes fois dans la littérature pour les composés à spin faible.

b - Préparation de la fluorométhémoglobine

Après de nombreuses tentatives, la meilleure méthode nous est apparue être l'évaporation lente à la température ambiante d'une solution de méthémoglobine commerciale et d'un excès de fluorure.

Pour ce faire, nous avons dissous 5g de méthémoglobine commerciale dans 300cc d'eau distillée contenant 60 μ l de HF à 40 % (ce qui représente un rapport d'ions fluorure et de nombre d'hèmes égal à 4) ; nous avons évaporé cette solution dans une boîte à gants en présence de P_2O_5 et d'un courant d'azote gazeux pendant 24 heures. Pour augmenter le pourcentage de composé spin fort, une deuxième évaporation à partir du produit obtenu précédemment a été faite dans les mêmes conditions expérimentales.

Dans ce cas, les spectres R.P.E. effectués à la température de l'azote liquide mettent en évidence une raie de forte intensité, centrée sur $g = 6$ et caractéristique d'un composé à spin fort. Une autre raie, plus faible, existe également à $g \approx 2$.

La mesure de la susceptibilité magnétique entre la température de N_2 liquide et la température ordinaire conduit à un nombre de magnétons de BOHR effectifs égal à : $n_e^2 = 24,51$ alors que pour un spin $S = 5/2$ le calcul conduit à $n_e^2 = 35$ (figure III-27).

Il faut donc admettre que ce produit est un mélange de deux formes. Cette hypothèse s'appuie sur les travaux de NAKANO et coll. $\{^{14}\}$ qui ont montré la coexistence des structures électroniques dans l'acide méthémoglobine. De plus, nous pouvons souligner qu'aucune variation thermique de paramagnétisme au-dessous de 77 K, caractéristique d'un composé de type spin fort, n'a été publiée à ce jour.

Pour un composé fluorure où quelques cas de dénaturation ont été reportés $\{^{15}\}$, nous avons donc vérifié par électrophorèse que notre produit n'avait pas été dénaturé et avait conservé la conformation initiale de l'hémoglobine de départ.

En définitive, nous avons utilisé une relation d'additivité pour déterminer les concentrations respectives des deux formes dans l'échantillon qui nous a servi pour les mesures de chaleur spécifique : 65 % de forme à spin fort et 35 % de forme à spin faible.

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

a - Etude de la chaleur spécifique de la cyanométhémoglobine CN

La variation thermique de la chaleur spécifique mesurée entre 1,5 et 35 K est représentée en coordonnées logarithmiques sur la figure III-28.

Aux plus basses températures, nous vérifions que la loi de DEBYE est vérifiée mais avec un écart significatif, à rapprocher de celui observé sur les polypeptides, aux températures supérieures à 10 K. De plus, l'examen attentif du comportement de la chaleur spécifique sur la figure III-29 montre que la relation $C_p \sim T^3$ n'est pas strictement suivie. Avec le jeu de coordonnées utilisées, il existe un maximum de chaleur spécifique analogue à celui observé sur les polymères non cristallins. Nous relierons ce phénomène à l'état de cristallinité de l'échantillon qui dépend des conditions de préparation.

Des expériences avec un champ magnétique extérieur ont été également réalisées (figure III-30). Nous observons l'apparition d'une chaleur spécifique magnétique associée à l'effet ZEEMAN sur le spin $S = 1/2$. C'est une anomalie de type SCHOTTKY perturbée par le champ cristallin que nous analyserons plus tard.

b - Etude de la chaleur spécifique de la fluorométhémoglobine

Pour ce second échantillon, nous avons seulement fait des mesures de chaleur spécifique entre 1,5 et 4,5 K en l'absence de champ magnétique et pour un champ magnétique appliqué de 10, 20 et 40 kGauss (figure III-31).

La chaleur spécifique de cet échantillon est proportionnelle à T^3 et très voisine de celle observée sur le précédent échantillon ; son état de cristallinité apparaît cependant meilleur (figure III-29). De plus, si nous comparons la chaleur spécifique par unité de poids avec celle observée sur l'hémine (figure III-11) nous constatons qu'elle est au moins dix fois plus élevée. La capacité calorifique associée à la partie peptidique est nettement supérieure à celle du noyau porphyrinique ; elle masque ainsi l'anomalie de SCHOTTKY, associée au champ de ligandes, observée sur l'hémine.

Le comportement, en présence de champ magnétique, montre l'existence d'une chaleur spécifique magnétique qu'il sera plus difficile d'interpréter. En effet, les mesures de

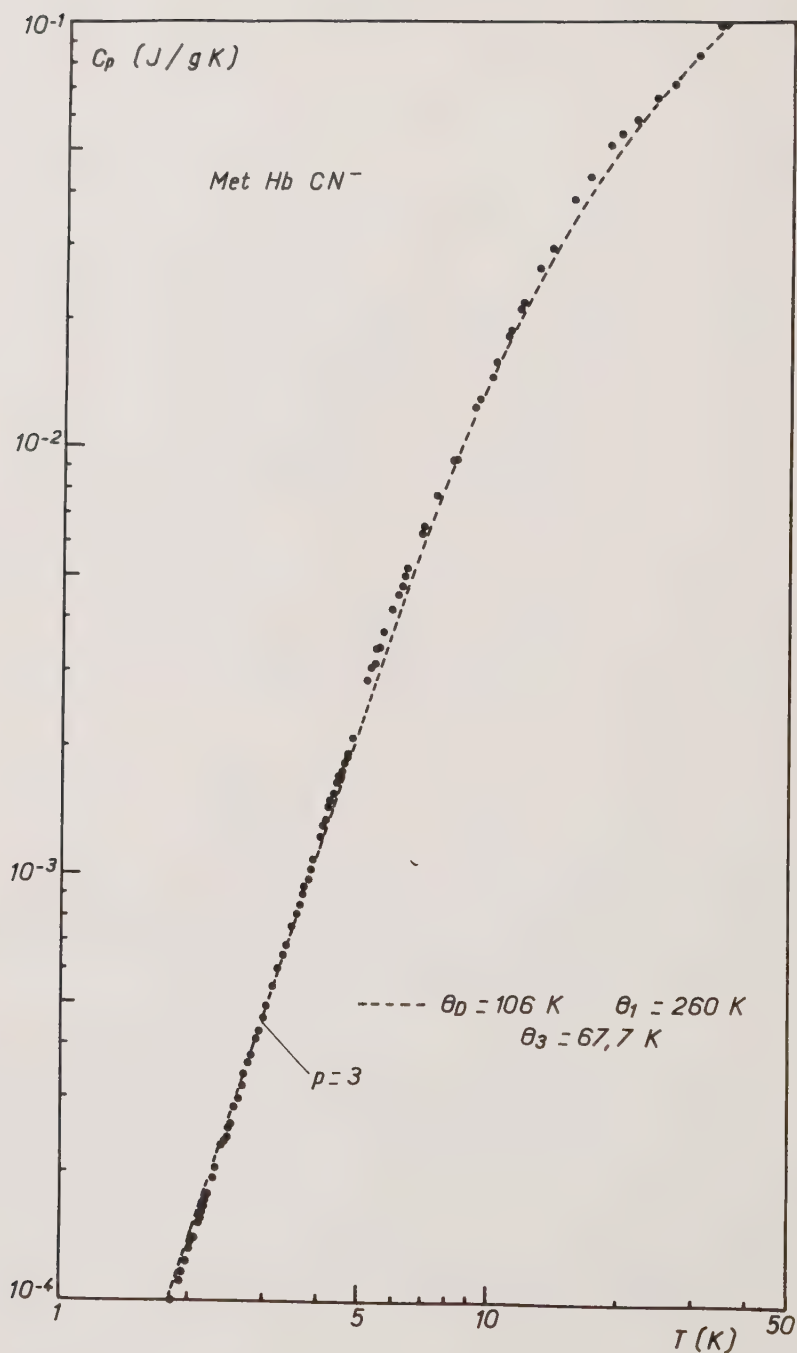


Figure III-28 : Variation thermique en coordonnées logarithmique de la chaleur spécifique (p) de la méthémoglobine CN ($S = 1/2$). La droite de pente ($p = 3$) montre l'accord avec la loi de DEBYE aux plus basses températures.

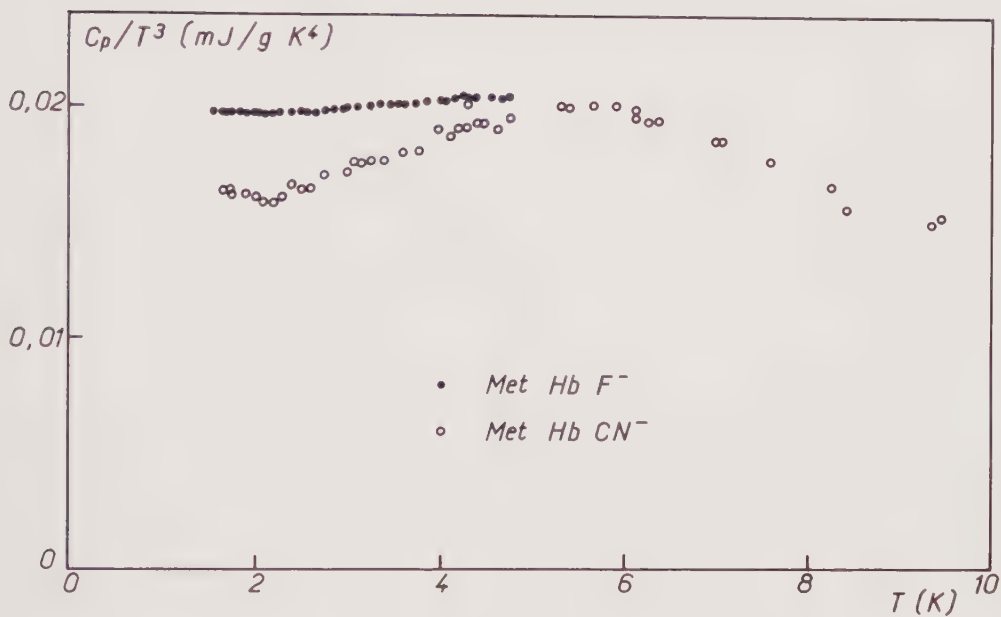


Figure III-29 : Comportement de la chaleur spécifique (C_p) des deux échantillons de méthémoglobines en portant C_p/T^3 en fonction de la température.

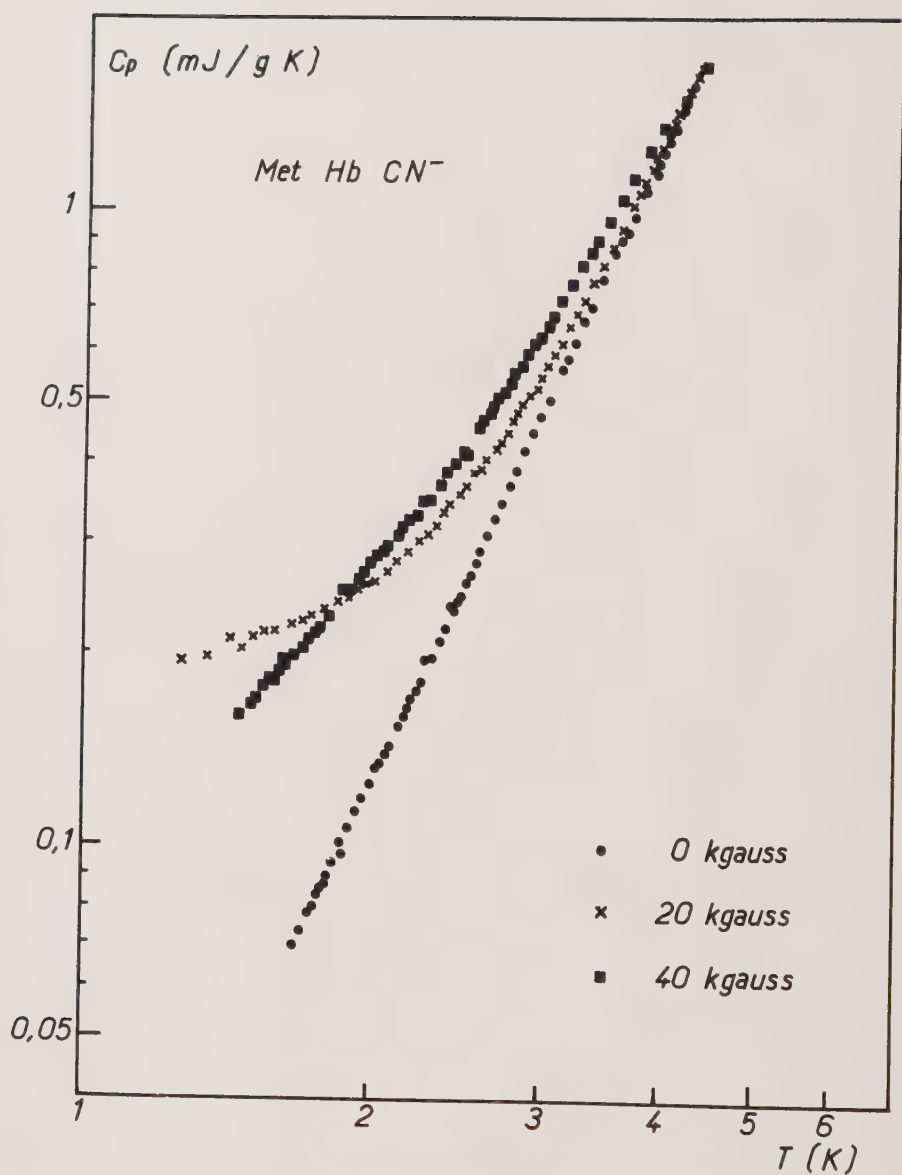


Figure III-30 : Variations thermiques en coordonnées logarithmiques de la chaleur spécifique de la méthémoglobine CN^- en fonction du champ magnétique appliqué.

susceptibilité magnétique ont montré (figure III-27) que l'échantillon était un mélange de composés à spin fort (65 %) et à spin faible (35 %). Il faudra donc utiliser les résultats obtenus sur le dérivé cyano ($S = 1/2$) pour interpréter l'anomalie observée.

II - ANALYSE ET INTERPRETATION

1 - CHALEUR SPECIFIQUE MAGNETIQUE

Nous allons interpréter les variations thermiques de chaleur spécifique obtenues en présence de champ magnétique (figures III-30 et III-31).

Pour ce faire, nous reprenons le type de calcul déjà présenté pour rendre compte des propriétés magnétiques et magnéto-thermiques de l'hémine (Cf. paragraphe B-II-3).

a - Cas de la ferrihémoglobine à spin faible (Met Hb CN⁻, $S = \frac{1}{2}$)

Nous supposons qu'il y a distribution aléatoire des cristaux constituant l'échantillon.

Soit (xyz) les axes principaux d'un monocristal et (XYZ) le référentiel du laboratoire : le champ magnétique appliqué H est suivant l'axe OZ. On définit alors les angles d'EULER habituels θ et ψ . La chaleur spécifique magnétique est égale à :

$$\bar{C}_p = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} C_p(\theta, \psi) \, d\psi \quad [\text{III-63}]$$

où $C_p(\theta, \psi)$, chaleur spécifique d'une microcristallite, dépend de l'énergie magnétique des états.

L'énergie de ces états en présence de champ magnétique est égale à :

$$E = \pm \frac{g \mu_B H}{2}$$

Dans le cas des composés de faible symétrie du champ cristallin, le facteur $g \{^{20}\}$ est donné par la relation suivante :

$$g^2 = g_{xx}^2 \sin^2\theta \cos^2\psi + g_{yy}^2 \sin^2\theta \sin^2\psi + g_{zz}^2 \cos^2\theta \quad [\text{III-64}]$$

Les valeurs expérimentales ont été portées dans le tableau III-1 et nous les rappelons : $g_{xx} = 1,70$, $g_{yy} = 2,20$ et $g_{zz} = 2,82$.

Le calcul numérique a fourni les résultats présentés sur la figure III-32 où nous avons également porté les résultats

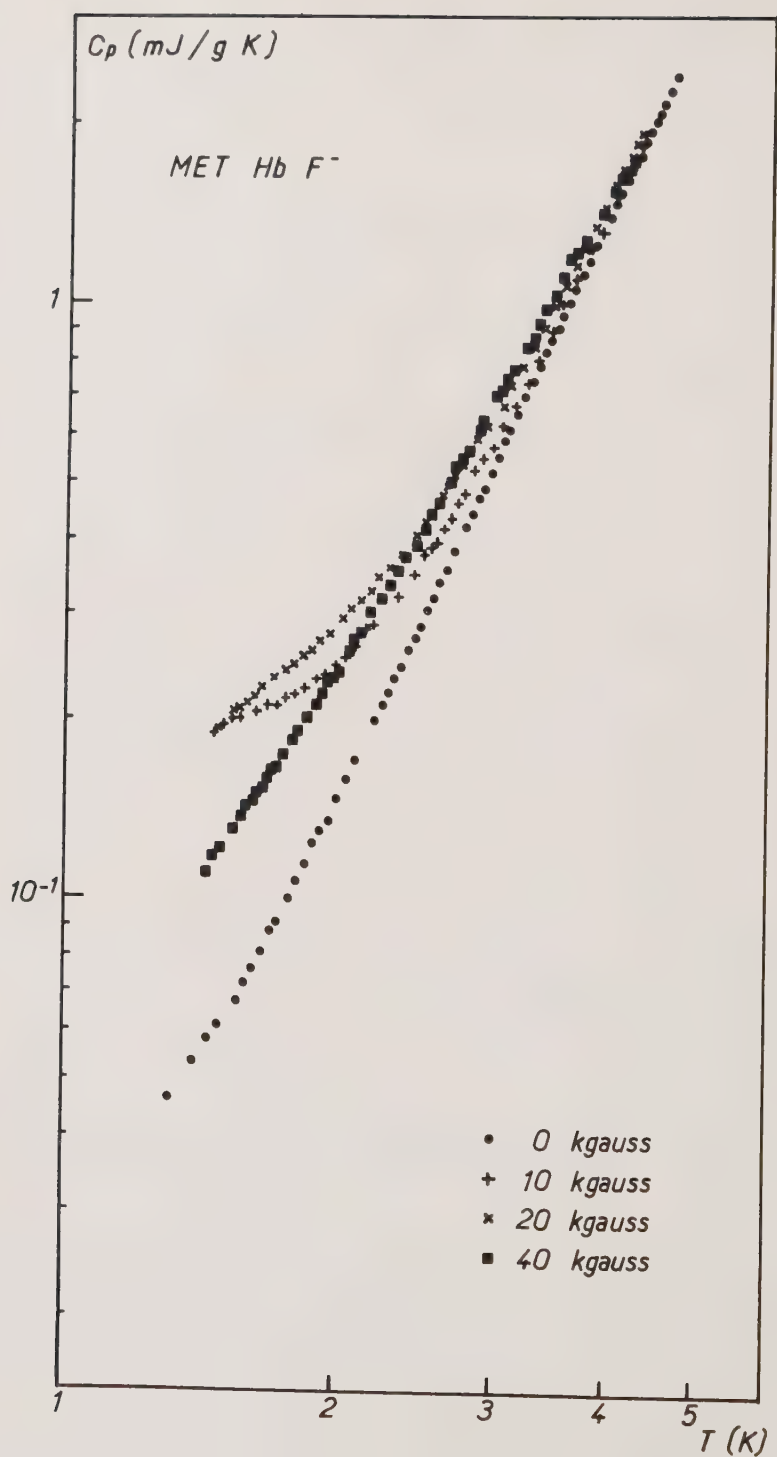


Figure III-31 : Variations thermiques en coordonnées logarithmiques de la chaleur spécifique de la méthémoglobine F^- en fonction du champ magnétique appliqué.

obtenus quand le facteur g est isotrope et égal à deux (cas d'une véritable anomalie de SCHOTTKY).

L'anisotropie du facteur g n'est d'ailleurs pas un paramètre très sensible : nous avons fait quelques essais numériques autour des données précédentes car les valeurs expérimentales concernant le composé Met Hb CN^- ne sont connues qu'avec une assez grande incertitude.

L'accord entre le calcul et l'expérience est assez satisfaisant bien que les valeurs expérimentales soient 10 - 15 % trop faibles. Il faut en effet remarquer que dans ce modèle il n'y a aucun paramètre ajustable et que la chaleur spécifique magnétique résulte de la différence de deux grands termes (Cf. Figure III-30).

b - Cas de la ferrihémoglobine à spin fort
($\text{Met Hb } F^-$, $S = \frac{5}{2}$)

Ici, le calcul de la chaleur spécifique en présence de champ magnétique doit tenir compte :

- de l'existence d'un champ cristallin (voir figure III-6) qui, comme dans l'hémine, donne naissance à une anomalie de chaleur spécifique intrinsèque.

- de la symétrie axiale de ce champ cristallin, en première approximation tout au moins (Cf. paragraphe A-II-2).

Le comportement des états d'énergie $M_S = \pm 1/2, \pm 3/2$ et $\pm 5/2$ en présence de champ magnétique est bien connu $\{^{25}\}$.

Il faut exprimer l'énergie $E_n(\theta)$ pour une orientation quelconque d'un cristal qui ne dépend plus que de l'angle θ .

|il y a comportement isotrope des propriétés magnétiques dans le plan (xy)|.

$$E_n(\theta) = E_n^0 \pm \frac{1}{2} g(\theta) \mu_B H + a(\mu_B H)^2 \quad [\text{III-65}]$$

E_n^0 énergie en l'absence de H

avec :

$n=0$	pour	$M_S = \pm 1/2$
$n=1$	pour	$M_S = \pm 3/2$
$n=2$	pour	$M_S = \pm 5/2$

Le facteur g s'écrit en reprenant la relation déjà donnée (Cf. paragraphe A-II-2) :

$$g^2(\theta) = g_{//}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad [\text{III-66}]$$

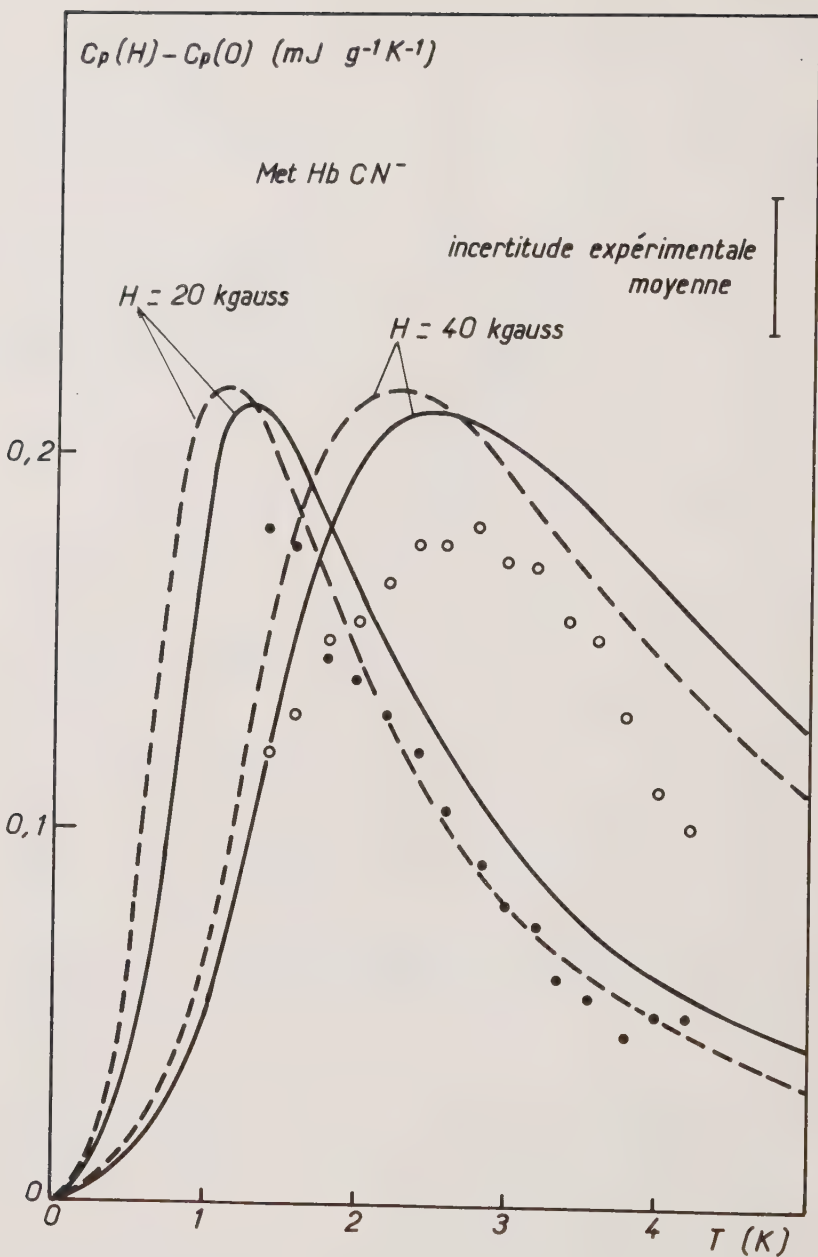


Figure III-32 : Analyse de la chaleur spécifique magnétique de la cyanométhémoglobine.

Calculs théoriques

$$g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = 2$$

$$g_{xx} = 1,7$$

$$g_{yy} = 2,20$$

$$g_{zz} = 2,32$$

Résultats expérimentaux

$$\left\{ \begin{array}{l} \bullet C_p(20 \text{ kGauss}) - C_p(0) \\ \circ C_p(40 \text{ kGauss}) - C_p(0) \end{array} \right.$$

et a est une constante connue $\{^{25}\}$.

Pour les trois états d'énergie, il vient :

$$E_1^{\pm}(\theta) = 0 \pm \frac{1}{2} (g_{\parallel 1/2}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp 1/2}^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \mu_B H - \frac{4 \mu_B^2}{D} H^2 \sin^2 \theta$$

$$E_2^{\pm}(\theta) = 2D \pm \frac{1}{2} (g_{\parallel 3/2}^2 \cos^2 \theta)^{1/2} \mu_B H + \frac{11}{4D} \mu_B^2 H^2 \sin^2 \theta$$

$$E_3^{\pm}(\theta) = 6D \pm \frac{1}{2} (g_{\parallel 5/2}^2 \cos^2 \theta)^{1/2} \mu_B H + \frac{5}{4D} \mu_B^2 H^2 \sin^2 \theta$$

[III-67]

avec les valeurs suivantes (voir tableau III-1) :

$$g_{\parallel 1/2} = 2, \quad g_{\perp 1/2} = 6, \quad g_{\parallel 3/2} = 6, \quad g_{\parallel 5/2} = 10$$

et : $2D = 12,6 \text{ cm}^{-1} \approx 18 \text{ K}$.

Comme dans le cas de l'hémine, on peut calculer $C_p(\theta)$ et $\bar{C}_p$ en présence et en l'absence de champ magnétique.

L'anomalie de SCHOTTKY intrinsèque s'étend sur une quarantaine de Kelvins ; en présence de champ magnétique, une composante magnétique vient se superposer à plus basse température (Figure III-33).

Nous étudions cette composante seulement dans ce paragraphe. La comparaison entre expérience et calcul est présentée sur la figure III-33. Pour cela nous avons corrigé les différences brutes $C_p(H) - C_p(0)$ en tenant compte du dosage fait à partir de la variation thermique du paramagnétisme. Nous avons montré en effet que le produit étudié devait comporter 65 % de forme spin fort et 35 % de forme spin faible (Cf. paragraphe C-I-1). Les résultats théoriques obtenus au paragraphe précédent ont été utilisés (Figure III-32).

Dans ces conditions, l'accord est un peu moins satisfaisant que pour le composé à spin faible et la remarque essentielle est que les chaleurs spécifiques magnétiques pour des champs magnétiques de 10 et 20 kgauss sont encore obtenues par défaut. Cependant, pour un champ magnétique appliqué de 40 kgauss les valeurs expérimentales sont supérieures aux valeurs calculées. Dans ce cas l'énergie magnétique n'est pas

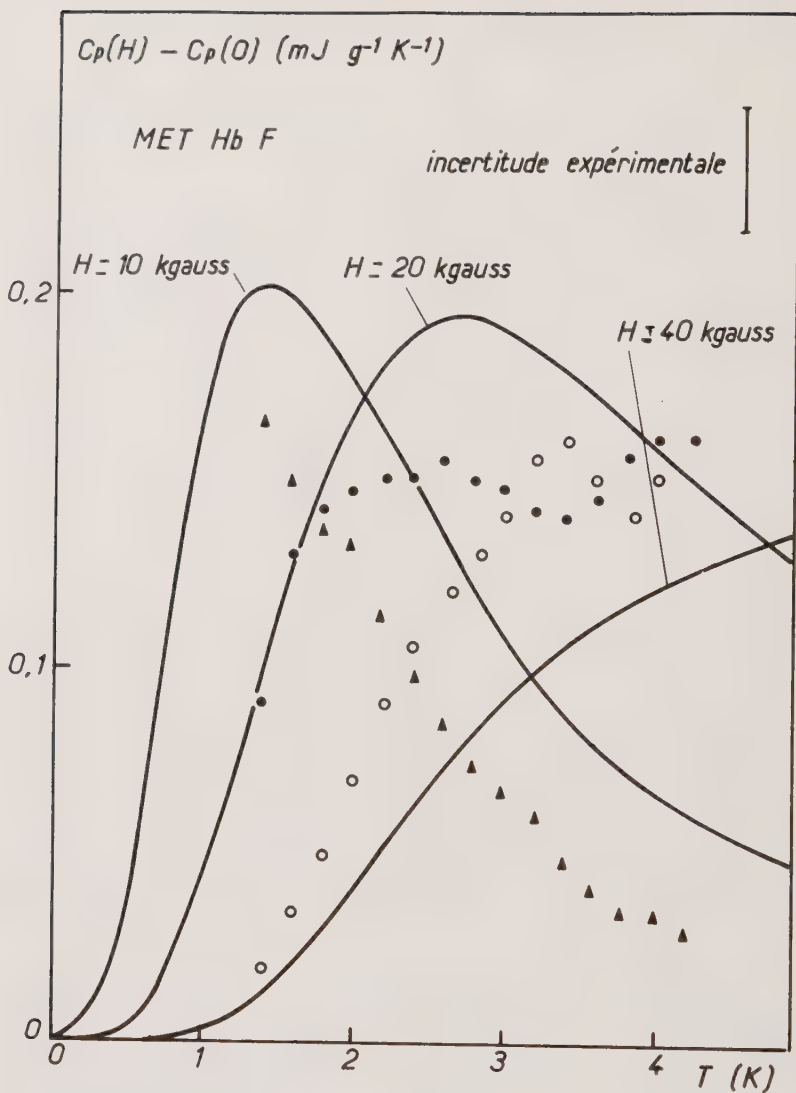


Figure III-33 : Analyse de la chaleur spécifique magnétique sur la fluorométhémoglobine.

— Calculs théoriques avec $g_{\parallel} = 6$ et $g_{\perp} = 2$
 Résultats expérimentaux
 Résultats expérimentaux

▲	$C_p(10 \text{ kGauss}) - C_p(0)$
●	$C_p(20 \text{ kGauss}) - C_p(0)$
○	$C_p(40 \text{ kGauss}) - C_p(0)$

petite devant le champ de ligandes de symétrie octoédrique^{29}.

Nous avons donc essayé diverses valeurs de 2D pour obtenir un accord plus satisfaisant (Figure III-34).

Il semble, en effet, qu'une valeur plus élevée du paramètre 2D puisse être choisie. La variation thermique du champ cristallin n'est pas connue ; cependant, elle peut être appréciable et le choix d'une valeur $2D \approx 24K$ rend alors compte de l'effet de contraction thermique. Il faut reconnaître également que nous avons admis l'existence d'un champ cristallin de symétrie axiale ; or, nous savons qu'il existe une distorsion rhomboédrique avec un paramètre E très inférieur à D (Cf. paragraphe A-II-2).

2 - CHALEUR SPECIFIQUE DE RESEAU

a - Etude de la variation thermique de chaleur spécifique

Lors de l'étude expérimentale nous avons trouvé une légère différence entre le dérivé à spin bas et celui à spin haut (Figure III-15). Cet écart doit être dû à un état de cristallinité différent lié au départ possible d'eau qui dénature en partie la protéine. Cependant, du fait de leur comportement similaire, nous nous sommes attachés à examiner le dérivé cyanogène à bas spin. Comme dans le cas des polypeptides tels que la poly α alanine, nous avons paramétré les résultats expérimentaux avec un modèle de DEBYE-TARASOV (3D-1D). Les résultats obtenus sont donnés sur la figure III-35. Nous remarquons immédiatement qu'il ne peut pas y avoir un bon accord du fait de l'existence d'un excès de chaleur spécifique aux environs de 5 à 6 Kelvins. Pour en rendre compte, nous pouvons ajouter à la contribution intrinsèque du réseau un oscillateur d'EINSTEIN caractéristique d'un type de défaut. Il vient :

$$Cv_{exp} = C_{D3-1} + f C_E \left(\frac{\theta_E}{T} \right) \quad [III-68]$$

avec :

$$C_E = 3 \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{\left(e^{\theta_E/T} - 1 \right)^2}$$

où f est le pourcentage d'oscillateurs d'EINSTEIN.

Effectivement, avec un couple de paramètres supplémentaires, le paramétrage obtenu est plus satisfaisant (Figure III-35).

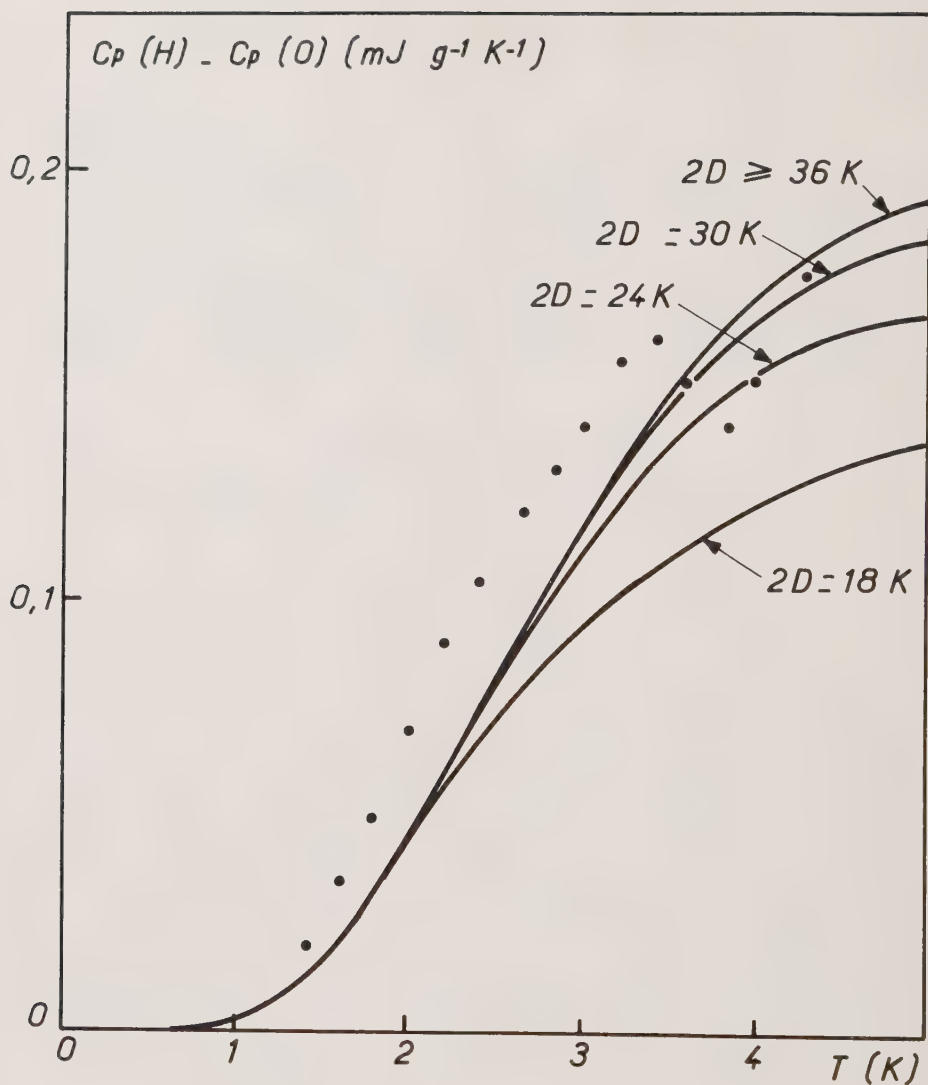


Figure III-34 : Influence du paramètre de champ cristallin D sur la chaleur spécifique magnétique ($C_p(H) - C_p(O)$) mesurée sous 40 kGauss.

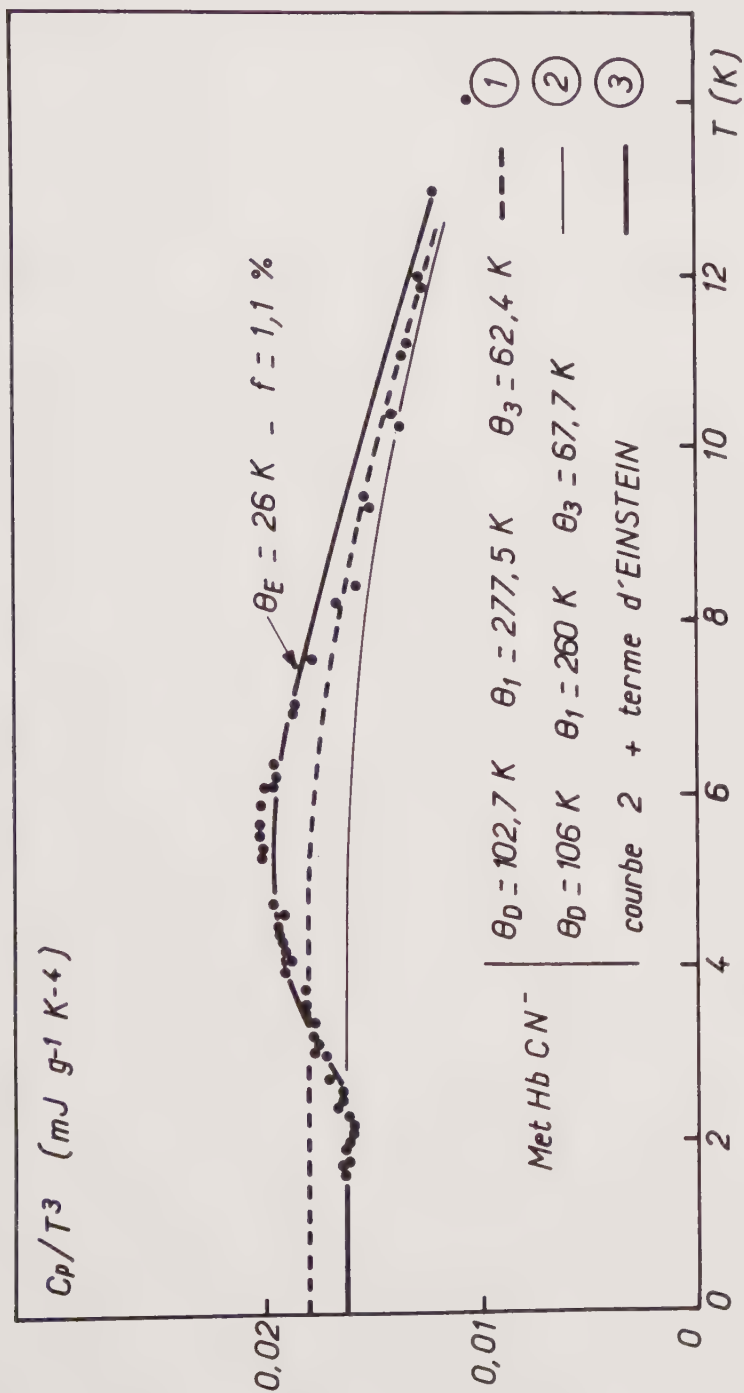


Figure III-35 : Paramétrages de la variation thermique de la chaleur spécifique de la cyanométhémoglobine suivant les différentes hypothèses proposées dans le texte.

T A B L E A U III-7

PROTEINES	MASSE MOLECULAIRE	CHALEUR SPECIFIQUE à 10 K en $\text{mj g}^{-1} \text{K}^{-1}$	TEMPERATURES DE DEBYE EN KELVIN (pour $r=1$)			
			θ_D	θ_3	θ_1	θ_3/θ_1
Insuline hydratée	5,733	19,31 (*)	100 (**)	36,9	737	0,05
Chymotrypsinogène A de boeuf hydraté	25,000 ($n=245$)	17,76 (*)	105 (**)	43,5	622	0,07
Ferrihémoglobine CN^-	64,500	16,60	106	67,7	260	0,04

* d'après J.O. HUTCHENS, A.G. COLE, J.W. STOUT

** d'après P. DELHAES

(Cf. deuxième partie)

Cet excès de chaleur spécifique existe dans certains solides amorphes, en particulier dans certains polymères. ROSENSTOCK {⁴⁶} a ainsi suggéré que ce sont les mouvements de groupements moléculaires qui sont à l'intérieur de cavités qui sont responsables de cet effet. Il apparaît en effet qu'un pourcentage de vibreurs de l'ordre de 1 % est suffisant ici comme dans la plupart des cas. FINEGOLD et CUDE en particulier ont utilisé ce modèle dans le cas de la poly-L-alanine sous formes α et β . La présence de cet excès de chaleur spécifique peut être associé à un phénomène propre de ces biopolymères. En effet, l'existence d'un mode mou associé à des liaisons hydrogènes entre les $n^{\text{ièmes}}$ voisins entraîne un tel comportement (Cf. IIème partie, paragraphe D-II-1).

b - Comparaison avec les autres protéines et les polypeptides

Nous rappelons que les seules mesures de chaleur spécifique sur des protéines sont dues à HUTCHENS, COLE et STOUT qui ont exploré la gamme de température 10-300 K ; elles ont été interprétées par DELHAES. Ces résultats sont présentés dans le tableau III-7 dont l'examen montre que la valeur de la chaleur spécifique prise par commodité à 10 K diminue quand la masse moléculaire augmente et qu'en conséquence la température de DEBYE croît légèrement. Les températures de DEBYE déterminées pour cette protéine sont légèrement supérieures à celles obtenues antérieurement, bien que l'anisotropie vibrationnelle définie par le rapport θ_3/θ_1 soit du même ordre de grandeur.

D - CONCLUSION

Dans cette troisième partie, nous avons étudié l'hémine et les ferrihémoglobines à spin fort et faible. L'hémine, prise au départ comme molécule modèle, s'est révélée présenter un comportement magnétique particulier. Nous avons mis en évidence une interaction d'échange entraînant une anomalie de chaleur spécifique en étudiant la magnétisation à très basse température. Pour en rendre compte, nous avons proposé un modèle original de dimère magnétique à deux niveaux d'approximation successifs : modèle d'ISING et modèle d'HEISENBERG anisotrope. De plus, l'examen de la magnétisation en champ fort nous a permis de vérifier les prédictions théoriques de HARRIS-LOEW.

Nous avons étudié les structures électroniques de l'hémine et les ferrihémoglobines à travers le comportement

de la chaleur spécifique en présence d'un champ magnétique intense. Nous avons montré que cette technique permet de donner des informations sur les caractéristiques du champ de ligandes. La difficulté de l'interprétation est liée à l'existence d'un champ cristallin octaédrique qui peut être inférieur ou supérieur au couplage de RUSSEL-SANDERS et donner respectivement un composé à spin fort ou à spin faible. En présence d'une énergie magnétique appliquée du même ordre de grandeur, tout calcul de perturbation est interdit. Nous avons pu obtenir un accord entre théorie et expérience. A partir de ces résultats il est possible d'étudier la ferrohémoglobine à spin fort ($S=2$) dont le rôle biologique est important. En effet, nous avons rappelé, dans le premier chapitre, que ce composé est mal connu car, bien que paramagnétique, aucune observation de R.P.E. ne peut être menée à bien. C'est une étude à entreprendre car nous avons montré que l'analyse d'une anomalie de SCHOTTKY magnétique induite permettait d'obtenir des renseignements équivalents à une étude en magnétisme dynamique.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - R.E. DICKERSON et I. GEIS dans "Structure et Action des protéines", *Ediscience*, 1972, PARIS.
- 2 - J.C. KENDREW, *Science*, 139, 1259 (1963).
- 3 - M.F. PERUTZ, *Science*, 140, 863 (1963).
- 4 - A.F. CULLIS, H. MUIRHEAD, M.F. PERUTZ, M.G. ROSSMANN et A.C.T. NORTH, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 265, 161 (1961-1962).
- 5 - M.F. PERUTZ, *Nature*, 228, 726 (1970).
- 6 - H. MUIRHEAD, J.M. COX, L. MAZZARELLA et M.F. PERUTZ, *J. Mol. Biol.*, 28, 117 (1967).
- 7 - L. PAULING and C.D. CORRYELL, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 22, 210 (1936).
- 8 - T. ITZUKA et M. KOTANI, *Biochim. Biophys. Acta*, 194, 351-363 (1969).
- 9 - T.C. HOLLOCHER et L.M. BUCKLEY, *J. Biol. Chem.*, 241, 2976 (1966).
- 10 - N. NAKANO, K. NAKANO et A. TASAKI, *Biochim. Biophys. Acta*, 251, 303 (1971).
- 11 - G.C. BRACKETT, P.L. RICHARDS et W.S. CAUGHEY, *J. Chem. Phys.*, 54, 4383 (1971).
- 12 - J.F. GIBSON, D.J.E. INGRAM et D. SCHONLAND, *Disc. Far. Soc.*, 26, 72 (1958).
- 13 - J.F. GIBSON et D.J.E. INGRAM, *Nature*, 120, 29 (1957).
- 14 - N. NAKANO, J. OTSUKA et A. TASAKI, *Biochim. Biophys. Acta*, 236, 222 (1971).
- 15 - N. NAKANO, *Biochim. Biophys. Acta*, 278, 355 (1972).

- 16 - A.L. GRAY et H.A. BUCKMASTER, *Can. J. Biochem.* 51, 1142 (1973).
- 17 - G. LANG et W. MARSHALL, *J. Mol. Biol.*, 18, 385 (1966).
- 18 - S. SULLIVAN, P. HAMBRIGHT, B.J. EVANS, A. THORPE et J.A. WEAVER, *Arch. Biochem. Biophysics* 137, 51 (1970).
- 19 - C. MARICONDI, W. SNIFF et D.K. STRAUB, *J. Amer. Chem. Soc.*, 10, 5205 (1969).
- 20 - G. SCHOFFA, *Nature*, 203, 640 (1964).
- 21 - H. UENOYAMA, *Biochim. Biophys. Acta*, 230, 479 (1971).
- 22 - P.L. RICHARDS, W.S. CAUGHEY, H. EBERSPAECHER, G. FEHER et M. MALLEY, *J. Chem. Phys.*, 47, 1187 (1967).
- 23 - D.J.E. INGRAM, J.F. GIBSON et M.F. PERUTZ, *Nature*, 177, 275 (1956).
- 24 - A. ABRAGAM et B. BLEANEY, "Résonance Paramagnétique Electronique dans les ions de transition", *Presses universitaires de France*, PARIS 1968).
- 25 - M. WEISSBLUTH in "Structure and Bonding", vol. 2, p. 61, Springer-Verlag, BERLIN-HEIDELBERG-NEW YORK (1967).
- 26 - J.S. GRIFFITH, *The Irreducible Tensor Method for Molecular Symmetry Groups*, New Jersey : Prentice Hall, Englewood cliffs (1962).
- 27 - J.S. GRIFFITH, *Nature*, 180, 30 (1957).
- 28 - A. ABRAGAM et M.H.L. PRYCE, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 205, 135 (1951).
- 29 - J.S. GRIFFITH, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 235, 23 (1956).
- 30 - J.H. VAN VLECK, *Electric and Magnetic susceptibilities*, Oxford Univ. Press, 1932.
- 31 - M. KOTANI, *Rev. Mod. Phys.*, 35, 717 (1963) ; *Progr. Theor. Phys. Suppl.* 17(4) (1961).
- 32 - J.S. GRIFFITH, *Biopolymers Symp.* 1, 35, (1964).

- 33 - G. HARRIS, *J. Chem. Phys.*, 48, 2191 (1968).
- 34 - G. HARRIS LOEW, *Biochim. Biophys. Acta*, 230, 82 (1971).
- 35 - V.R. MARATHE et S. MITRA, *Chem. Phys. Letters*, 19, 140 (1973).
- 36 - J. PEISACH, W.E. BLUMBERG, S. OGAWA, E.A. RACHMILEWITZ et R. OLTZIK, *J. of Biol. Chem.*, 246, 3342 (1971).
- 37 - A.J. BEARDEN, W.R. DUNHAM, *Structure and bonding*, vol. 8 p. 1, Springer-Verlag (1970) ; *J. Chem. Phys.* 63(12), p. 5375 (1975).
- 38 - A.J. BEARDEN et N.R. DUNHAM in "Structure and Bonding", vol. 8, p. 15, Springer-Verlag, BERLIN-HEIDELBERG-NEW YORK (1970).
- 39 - D.F. KOENIG, *Acta Cryst.* 18, 663 (1965).
- 40 - R.F. LABBE et G. NISHIDA, *Biochim. Biophys. Acta*, 26, 437 (1957).
- 41 - J.P. MANCEAU, *Mémoire du C.N.A.M.*, BORDEAUX 1977.
- 42 - G.L. NEIHEISEL, J.L. IMES, W.P. PRATT, *Phys. Rev. Lett.* 35, p. 102 (1975).
- 43 - E. LIEB et D.K. MATTIS, *Mathematical Physics in one dimension*, Ch. 6, p. 45
- 44 - L.I. SCHIFF, *Quantum Mechanics*, Mc-Graw 71, 11, Ed. (1955).
- 45 - B. WUNDERLICH et H. BAUR, *Advances in Polymer Science*, Band 7, Heft 2 (Springer Verlag 1970).
- 46 - H.B. ROSENSTOCK, *J. Phys. Chem. Solids* 23, p. 659 (1962).

CONCLUSION

La mesure de la chaleur spécifique, qui est délicate aux basses températures, fait partie maintenant des méthodes classiques de la physique du solide ; elle permet notamment d'obtenir des renseignements sur la conformation générale des molécules et, comme cela fut notre propos, des molécules biologiques.

Ceci nous a conduit à mettre au point un dispositif expérimental permettant d'effectuer des mesures de chaleur spécifique entre 1 et 50 K, dispositif qui est venu compléter le matériel déjà existant au laboratoire.

Ainsi, nous avons déterminé la chaleur spécifique de divers acides α -aminés (L-alanine et L-valine), de petits peptides (Tri-L-alanine et hexa-L-alanine) de polypeptides (poly-L-alanine sous forme α et β et poly-L-valine sous forme β , d'une molécule biologique (hémoglobine sous forme ferrique et dans deux états de spin) et d'un composé similaire au noyau prosthétique de cette hémoglobine : l'hémine.

De l'interprétation théorique des résultats obtenus se dégagent les points suivants :

- les monomères, le trimère et l'hexamère de ces acides aminés se conduisent comme des solides moléculaires usuels (modèle de KITAIGORODSKII),
- pour les polymères, l'anisotropie du milieu influence le comportement de la chaleur spécifique et un modèle plus élaboré, le modèle de DEBYE-TARASOV, tenant compte de cette anisotropie vibrationnelle, permet de paramétrer les résultats,
- la comparaison des résultats obtenus entre la série de la L-alanine et la L-valine met en évidence l'influence de la masse moléculaire du motif vibrationnel,

- l'entropie de chaque peptide, ramenée à un motif peptidique passe par un maximum en fonction du nombre de motifs et le polymère apparaît plus ordonné que les peptides d'ordre 3 à 6. Ainsi, on peut dire que la formation du polypeptide se traduit par un gain d'ordre dans le solide,
- l'analyse de la chaleur spécifique de l'hémoglobine à l'aide des modèles développés dans le cas des polymères classiques et des polypeptides conduit à des résultats analogues.

L'étude en présence d'un champ magnétique variable (0 à 40 kGauss) a fourni des renseignements nouveaux complémentaires du magnétisme, car aux plus basses températures accessibles, de l'ordre du degré Kelvin, l'énergie magnétique est voisine de l'énergie thermique. Nous avons pu mettre en évidence :

- l'existence d'une anomalie de SCHOTTKY induite fonction du champ appliqué dans le cas de l'hémine et de l'hémoglobine,
- l'existence d'une énergie d'échange dans l'hémine créée par un phénomène de super-échange entre deux ions magnétiques. Pour ce faire, nous avons développé le modèle théorique d'un dimère.

Au contraire, ce couplage magnétique n'apparaît pas dans l'hémoglobine car la distance entre atomes de fer est trop grande. Il ne peut donc pas être invoqué pour rendre compte de son activité biologique.

Cependant, il est vrai qu'à la lumière de ce travail, l'étude du composé ferreux de l'hémoglobine (degré d'oxydation naturelle de l'hémoglobine) devrait s'avérer fructueuse, en utilisant les méthodes physiques, chaleur spécifique et magnétisme, que nous avons employées dans un domaine de température où l'énergie magnétique est de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique.

En définitive, nous pouvons situer ce travail dans son contexte, en posant le problème fondamental, à savoir :

- 1) Est-ce une mesure "a priori" de certaines propriétés physiques de composés biologiques dans l'espoir de fournir des renseignements utiles à une meilleure compréhension physique du monde biologique ?

- 2) *Est-ce, a contrario, la mesure, dans des conditions proches de la vie, d'une grandeur physique pour classer, clarifier ou éclaircir un mécanisme, une théorie concernant la matière biologique ?*

Nous nous sommes placés volontairement dans la première assertion. Cette démarche est caractéristique de la bionique ; elle permet d'analyser en termes physiques les caractéristiques et comportements de composés biologiques et ensuite, de les appliquer dans le domaine classique de la physique ou de la chimie par une sorte de mimétisme. C'est ainsi que des porphyrines sur support de carbone peuvent servir de catalyseurs capables d'améliorer l'activité d'électrodes à air qui fixent réversiblement l'oxygène comme l'hémoglobine dans le phénomène respiratoire. C'est une conséquence possible, obtenue par effet de retour, que peuvent apporter dans d'autres domaines, des études comme celle-ci.

*Vu et approuvé
Bordeaux le
Le Président de l'Université
de Bordeaux I*

Centre de Recherche Paul PASCAL
Service Reprographique

Domaine Universitaire

33405 TALENCE

